

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour l'obtention
du titre d'Ingénieur-Docteur

par

Francis LOMBARD

Ingénieur-Chimiste E.C.I.L., Licencié es Sciences

1^{re} Thèse

**Contribution à l'étude des Produits de Poly-
condensation de l'acide hydroxy-11 undécylique
et de l'acide amino-11 undécylique**

2^e Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 7 Décembre 1951 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE

Président

J. COLONGE

R. PARIS

Membres du Jury

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour l'obtention

du titre d'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Francis LOMBARD

Ingénieur-Chimiste E.C.I.L.

Licencié-ès-Sciences

-----:-----

1ère Thèse Contribution à l'étude des produits de polycondensation
de l'acide hydroxy - 11 undécylique et de l'acide
amino - 11 undécylique .

2ème Thèse Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 7 Décembre 1951 devant la Commission d'examen

M.M : M. PRETTE Président

J. COLONGE)

)

R. PARIS)

Membres du Jury

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyen

M. DOUIN

Assesseur

M. EYRAUD. Calcul différentiel et intégral

Doyen Honoraire

M. LONGCHAMBON

Professeurs Honoraires

MM. VESSIOT

MM. SIRE

DULAC

FROMAGEOT

VANEY

LOCQUIN

MEUNIER

de LARAMBERGUE

Professeurs

MM. LONGCHAMBON

Minéralogie

DOUIN

Botanique

DEJARDIN

Physique

SOLLAUD

Zoologie

THIBAUD

Physique expérimentale

EYRAUD

Calcul différentiel et intégral

THORAL

Géologie

DOEUVRE

Chimie organique

CORDIER

Physiologie

PRETTE

Chimie industrielle

KUHNER

Botanique

COURTY

Chimie - Physique

MALECOT

Mécanique rationnelle

PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
BERNARD	Physique
VIRET	Géologie
COLONGE	Chimie

Maîtres de Conférences et chargés de Cours

MM. MEUNIER	Chimie biologique
GILLES	Botanique
MOUSSA	Physique
Mme CHAIX	Chimie biologique
MM. WAUTIER	Zoologie
JANIN	Physique
BRACONNIER	Mathématiques
NIGON	Zoologie
MENTZER	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY	Astronomie et Physique supérieure
STRIFFLING	Météorologie
PELLETIER	Géologie
Mme FIASSON	Zoologie
MM. GARRIGUES	Botanique
MESNARD	Physique
PENNANEAC'H	Mathématiques
GAUTHIER J.	Chimie
MAZENOT	Géologie
GAUTHIER H.	Géologie

Digitized by the Internet Archive
in 2026

MURET

Botanique

FIASSON

Zoologie

FRANCHAT

Physique

Secrétaire

M. ROUX



Botanica

Wetenschap

Geologie

Wetenschap

Fysica

Wetenschap

Geologie

N. 101



A mon Maître

M. Hermann STAUDINGER

en témoignage de ma profonde admiration .

Aux miens

AVANT - P R O P O S

Le présent travail a été effectué de 1949 à 1951 dans les Laboratoires de l'Institut de Recherches de Chimie Macromoléculaire de Fribourg en Bade (Allemagne) sous la direction de Monsieur le Professeur Dr. Dr. c.h. Hermann STAUDINGER .

Je tiens ici à exprimer à Monsieur le Professeur H. STAUDINGER , Directeur de l'Institut de Recherches de Chimie Macromoléculaire ma sincère gratitude pour l'intérêt tout spécial qu'il a attaché à mon travail , ainsi que pour les conseils si précieux qu'il m'a toujours prodigués.

Qu'il me soit permis aussi de remercier tout particulièrement le Docteur Hans BATZER de l'Institut de Recherches de Chimie Macromoléculaire de Fribourg qui a suivi mon travail avec toute sa compétence.

Que Monsieur le Professeur PRETTE Directeur de l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon soit remercié d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury.

Je remercie également la Société Rhodiacéta grâce à la générosité de laquelle j'ai pu effectuer mon travail.

A mes camarades de laboratoire de l'Institut de Fribourg
j'adresse toute ma reconnaissance pour la sympathie qu'ils m'ont
toujours témoignée.

.....

I N T R O D U C T I O N

.....

Le but de ce travail est de décrire les produits de polycondensation en phase fondue des composés suivants:

l'acide ¹¹hydroxy-undécylique qui donne un poly-ester :
le polyundécanoate .

l'acide amino-11-undécylique qui donne une polyamide:
la polyundécanamide .

Le polyester précédemment cité a été préparé pour la première fois par W. H. CAROTHERS et F. J. VAN NATTA (5). Par la suite , de nombreuses études (23) (24) ont été entreprises sur ce composé , cependant jusqu'à présent aucune utilisation pratique n'en a été faite.

Par contre la polyamide de l'acide amino-undécylique étudiée également sur des bases théoriques est maintenant préparée par l'industrie.

L'intérêt particulier de ces acides alcool ou aminé en position 11 réside dans le fait que les produits de condensation obtenus sont monofonctionnels . On peut donc en prévoir plus facilement la structure. Les monomères comportant en outre 11 atomes de carbone dans leur chaîne , on ne risque pas de lactonisation ni de lactamisation .

De plus dans le cas de produits de condensation bifonctionnels , c'est-à-dire obtenus à partir de diacides et de diols ou bien de diacides et de diamines , l'excès toujours présent d'un des deux constituants sur la quantité stœchiométrique des constituants employés est toujours un facteur d'inhibition de la condensation avec lequel il faut compter.

Dans le cas général des polyesters à molécules de base linéaires mono ou bifonctionnels, il avait été constaté des anomalies de proportionnalité entre le poids moléculaire déterminé par viscosité et le poids moléculaire déterminé par une autre méthode , tel que titration ou détermination des groupements terminaux ou encore mesures osmotiques . Pour expliquer ces anomalies , qui mettaient en échec la Loi de viscosité de STAUDINGER , on avait supposé que les chaînes obtenues n'étaient pas rigoureusement linéaires mais qu'elles comportaient des ramifications latérales .

D'autre part ces produits étaient généralement préparés en petites quantités (2 à 3 g) avec des monomères vraisemblablement mal purifiés. De plus, les conditions de polycondensation employées étaient en général trop brutales et des risques de dégradations thermiques étaient toujours à craindre . Enfin les poids moléculaires des produits obtenus étaient bas.

Le but de ce travail est donc de préparer avec des monomères le plus purs possibles , des masses de polycondensats suffisamment importantes, ceci dans des conditions de polycondensation très prudentes

pour lesquelles les inconvénients précédemment cités ne sont pas à craindre . De plus , on s'est proposé d'obtenir des poids moléculaires élevés pour mettre en évidence , si elles existent , les anomalies de proportionnalité entre viscosité et poids moléculaire . Les polycondensats obtenus seront pour cela soumis à des opérations de fractionnement pour isoler des fractions homogènes de poids moléculaires différents . Comme ces opérations sont délicates et sont souvent à l'origine des divergences de résultats citées dans la littérature , on se propose d'étudier plusieurs méthodes de fractionnement et d'en faire la critique . Les fractions obtenues seront mesurées au moyen des méthodes utilisables mises à notre disposition et les résultats critiqués.

Une brève étude du polyester-amide des deux composés précédemment cités est également envisagée .

Remarque - On peut employer à la place des termes : acide hydroxy undécylique et acide amino-undécylique les termes acide hydroxy undécanoïque et acide amino undécanoïque .

.....

The first part of the paper discusses the importance of the study of the history of the United States. It is argued that a knowledge of the past is essential for a full understanding of the present. The author then proceeds to discuss the various factors that have shaped the development of the United States, including the role of the government, the influence of the economy, and the impact of the culture. The author concludes by stating that the study of the history of the United States is a task of great importance, and that it is one that should be undertaken by all who are interested in the future of the country.

CONCLUSION

The author concludes that the study of the history of the United States is a task of great importance, and that it is one that should be undertaken by all who are interested in the future of the country. The author also states that the study of the history of the United States is a task that is never finished, and that it is one that should be undertaken by all who are interested in the future of the country.

P L A N D E L ' E T U D E

A - P O L Y E S T E R

I°- Etude de la Polycondensation

- Généralités
- Influence des conditions de condensation
- Poids moléculaire moyen

2°- Etude du fractionnement

B - P O L Y A M I D E

I°- Etude de la polycondensation

2°- Etude du fractionnement

C - P O L Y E S T E R - A M I D E

D - P R O D U I T S O B T E N U S - P R O P R I E T E S

- P A R T I E E X P E R I M E N T A L E -

P O L Y E S T E R

- Monomère
- Condensation
- Fractionnement
- Mesures de viscosité
- Mesures osmotiques

P O L Y A M I D E

- Monomère
- Condensation
- Mesures de M
- Fractionnement

R É S U M É

B I B L I O G R A P H I E

A - POLYESTER

I - ETUDE DE LA POLYCONDENSATION

L'acide ~~hydroxy~~ 11 undécylique de formule $\text{HO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ donne par polycondensation un polyester : le polyundécanoate . Chaque groupement $-\text{OH}$ alcoolique d'une molécule estérifie un groupement $-\text{COOH}$ acide d'une autre molécule avec élimination d'une molécule d'eau. Il y a formation de macromolécules de la forme :



où R représente $(\text{CH}_2)_{10}$.

Le phénomène de la polycondensation a été étudié d'une manière théorique par P.J. FLORY qui pose qu'à l'instant t où l'on étudie cette polycondensation , on peut définir par p le degré de réaction (4) .

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

où N_0 est le nombre total de molécules réagissantes

N le nombre de molécules non polycondensées

$N_0 - N$ le nombre de molécules condensées

FLORY suppose que chaque groupement fonctionnel ($-\text{OH}$) ou ($-\text{COOH}$) est également réactif . Il calcule sur des bases statistiques , la distribution pondérale et numérale du polycondensat.

$$H(x) = x p^{x-1} (1-p)^2$$

où $H(x)$ représente le poids des molécules de degré de polymérisation

x le degré de polymérisation

p le degré de réaction

$$\text{et } h(x) = p^{x-1} (1-p)^2$$

où $h(x)$ représente le nombre de molécules de degré de polymérisation x .

FLORY tire de ces équations une valeur de $\underline{x}$ qui donne à $H(x)$ la valeur maximum , à savoir

$$x_{\max.} = \frac{1}{1-p}$$

Ces fonctions théoriques définissent pour un équilibre atteint, la polydispersité du polycondensat . Elles expriment que le polycondensat obtenu renferme toute une série de macromolécules de même nature , mais dont le degré de polymérisation varie de 1 à l'infini.

Si $x_{\max}$ représente le degré moyen de polymérisation du polycondensat obtenu , on voit que cette valeur ne dépend que de p . Le degré p de la réaction varie avec les conditions de polycondensation .

Remarque . Le terme "degré de polymérisation" utilisé ici est impropre. On devrait parler de degré de polycondensation . Mais en général dans la littérature , on parle de degré de polymérisation même dans le cas des polycondensations . On a donc conservé ici ce terme.

Une série de polycondensations de l'acide hydroxy undécylique a été faite dans des conditions diverses résumées dans le tableau suivant :

TABIEAU N° I (3)

Produits	Durée de condensation	Température	Remarque	Indice de viscosité η_{sp} obtenu
UO ₁	170 h.	105° - 110°	catalyseur	0,055
UO ₂	165 "	105° - 110°	catalyseur	0,274
UO ₃	144 "	140° - 180°		0,120
UO ₄	165 "	105° - 110°	catalyseur	0,216
UO ₆	96 "	95° - 100°	catalyseur	0,254

Remarque . La durée de condensation citée ci-dessus est la durée totale de l'opération . Voir détails au chapitre expérimental tableau N°15.

Chaque produit obtenu a été séparé en fractions (voir chapitre A par.2) renfermant des macromolécules approximativement de même degré de polymérisation . Grâce à ces résultats , on a étudié la polydispersité de chacun de ces produits.

La fonction de répartition pondérale $H(x)$ est représentée par une courbe sur laquelle la somme des fractions poids de chaque espèce macromoléculaire est déterminée par l'aire comprise entre l'axe des x (degré de polymérisation) et la courbe , ceci de $x = 1$ jusqu'à $x = \infty$

On a en effet

$$\sum_{x=1}^{x=\infty} H(x) = \int_{x=1}^{x=\infty} H(x) dx$$

Il en est de même de $x = 1$ à $x = 2$. On peut donc inversement connaissant la masse de chaque fraction et son poids moléculaire tracer la courbe expérimentale correspondant à cette distribution. Cette courbe peut être tracée soit par rapport à $\underline{x}$ soit par rapport à M poids moléculaire de la fraction .

Soit $m_1, m_2, \dots, m_i$ les masses respectives de chaque fraction calculée pour 1 g de substance initiale on a

$$I(x) = m_1 + m_2 + \dots + \frac{1}{2} m_i$$

$I(x)$ représente la caractéristique intégrale . La différenciation de cette fonction fournit la courbe de répartition pondérale $H(x)$. Cette différenciation s'effectue graphiquement en mesurant la pente de la tangente de chaque point de cette courbe . La courbe de répartition

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

numérale $h(x)$ s'obtient à partir de la courbe de répartition pondérale, en divisant les valeurs de $H(x)$ en chaque point par le degré x de polymérisation correspondant .

Les courbes suivantes sont relatives aux produits UO_2 UO_4 et UO_6 . Dans chaque cas , on a tracé , en outre de la courbe expérimentale, deux courbes théoriques calculées uniquement à l'aide des valeurs les plus probables du degré moyen de polymérisation x_{max} valeurs dont le choix est expliqué plus loin (voir tableau N°8 ligne 5)

TABIEAU N°2

CARACTERISTIQUE INTEGRALE POLYESTER UO_2

N° des fractions	x	$\bar{M}$ correspondant	%	I (x)
I	206	38.000	22,4	0,11
2	472	87.000	5,0	0,26
3	543	100.000	16,9	0,36
4	1086	200.000	14,4	0,51
5	762	140.000	9,5	0,63
6	1350	250.000	15,2	0,76
7	5420	1.000.000	16,6	0,91

100

1990

[illegible]

* χ^2 = 1.04, df = 1, p = .31. χ^2 = 1.04, df = 1, p = .31.

• • •

•

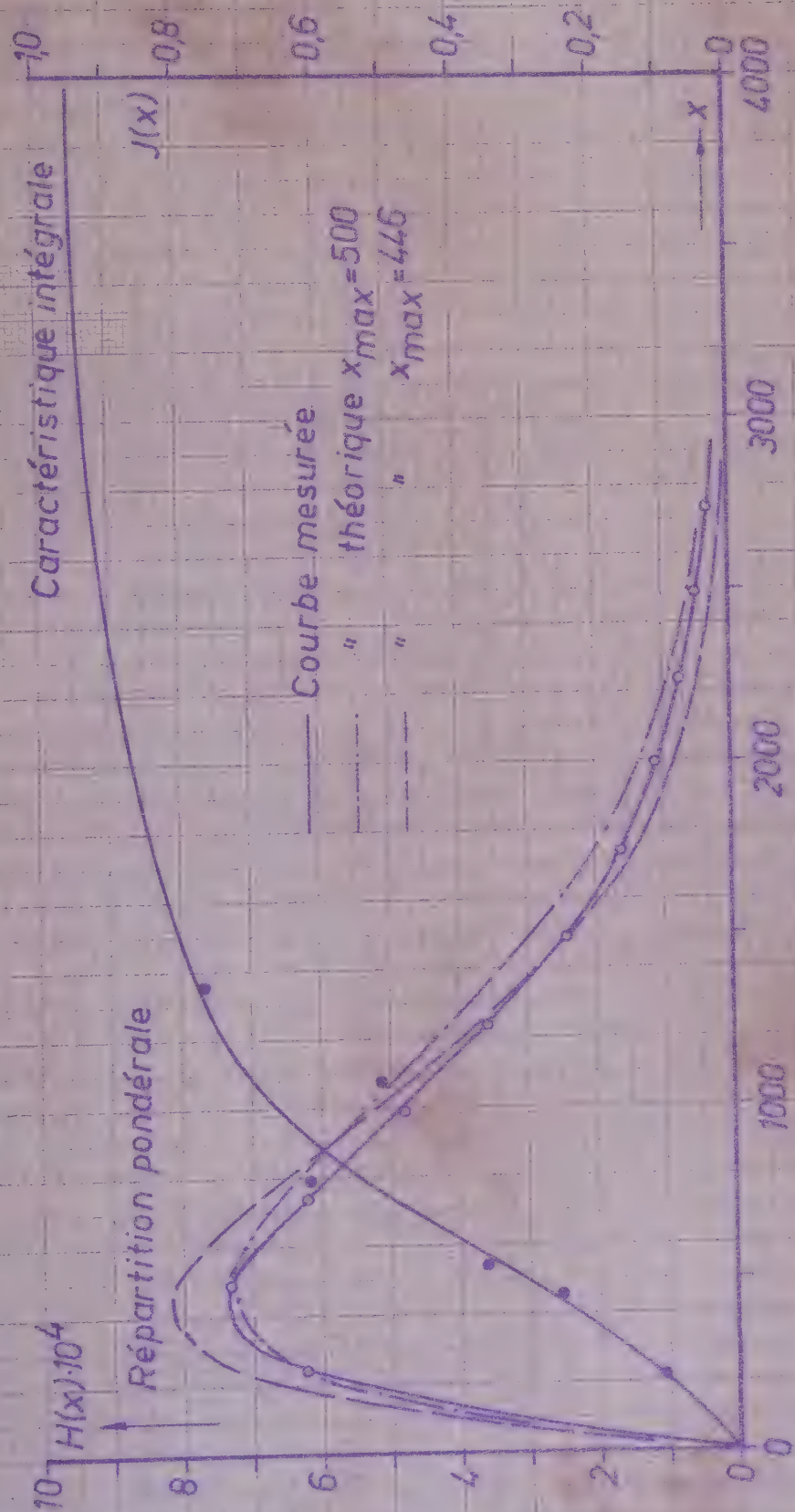
•

•

10

• • •

•



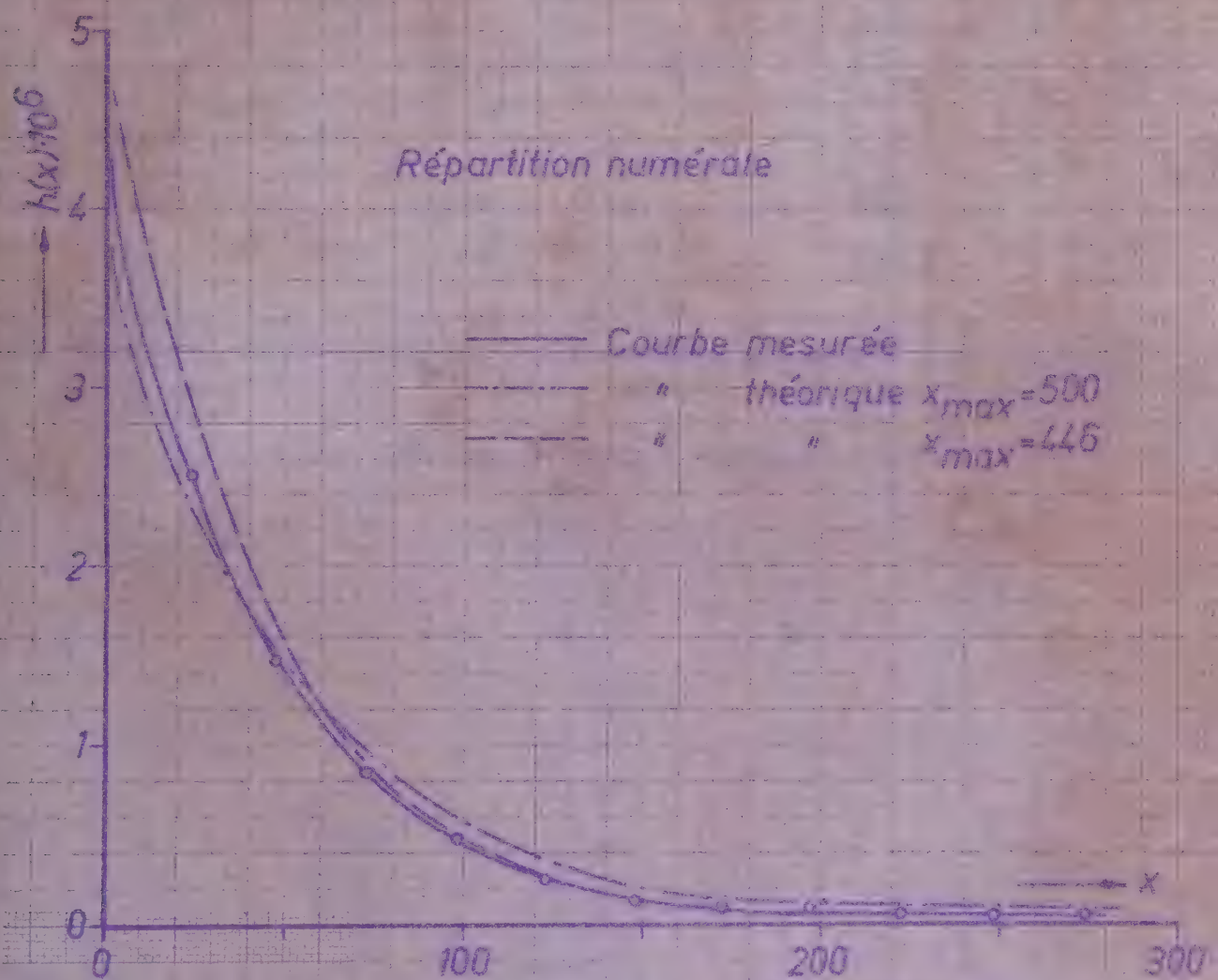


TABLEAU N°3

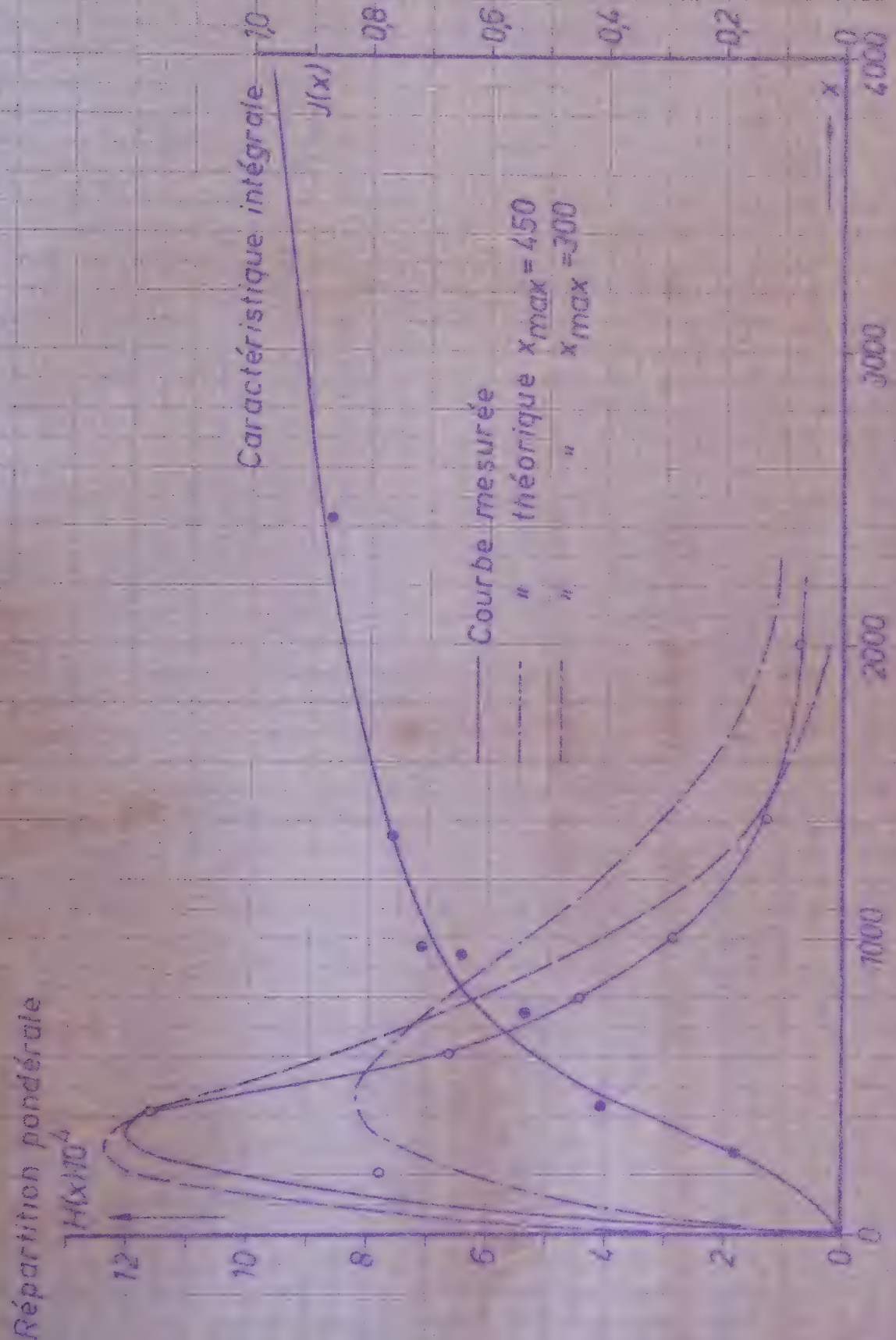
REPARTITIONS PONDERALES ET NUMERALES POLYESTER UO_2

x	Pente de la tangente H (x)	h (x)
250	$6,32 \times 10^{-4}$	$2,53 \times 10^{-6}$
500	7,44 "	1,48 "
750	6,30 "	0,94 "
1.000	4,77 "	0,477 "
1.250	3,66 "	0,293 "
1.500	2,43 "	0,162 "
1.750	1,64 "	0,094 "
2.000	1,20 "	0,06 "
2.250	0,79 "	0,035 "
2.500	0,507 "	0,0203 "
2.750	0,308	0,0112 "

TABLEAU N° 4

CARACTERISTIQUE INTEGRALE POLYESTER UO_4

N° des fractions	x	$\bar{M}$ correspondant	%	I (x)
1	280	52.000	33,6	0,168
2	435	80.000	14,0	0,406
3	765	140.000	12,6	0,54
4	950	175.000	9,2	0,65
5	980	180.000	3,3	0,71
6	1.360	250.000	6,8	0,76
7	2.440	450.000	13,75	0,86
8	5.700	1.000.000	6,75	0,96



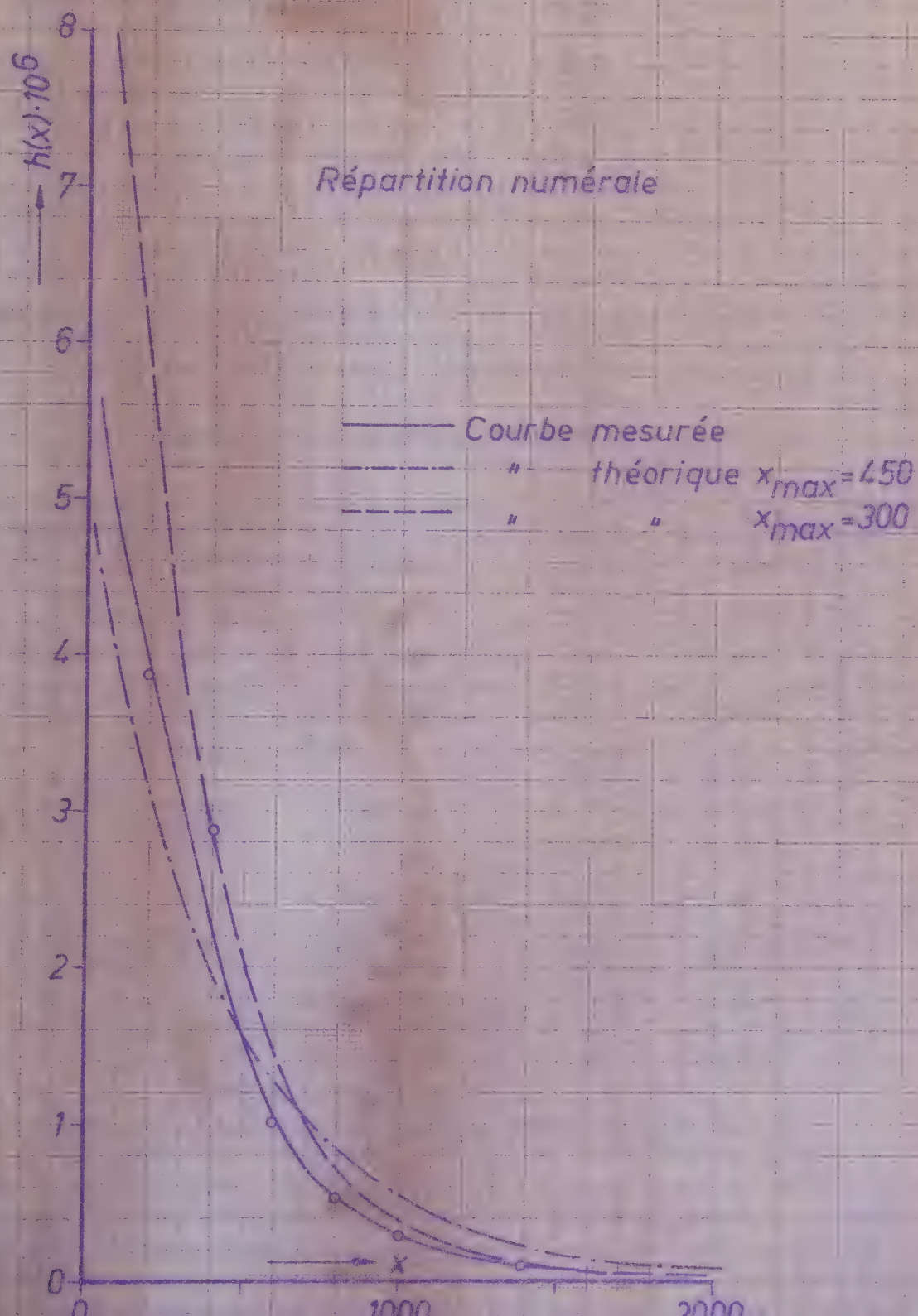


TABLEAU N° 5

REPARTITIONS PONDERALES ET NUMERALES POLYESTER UO_4

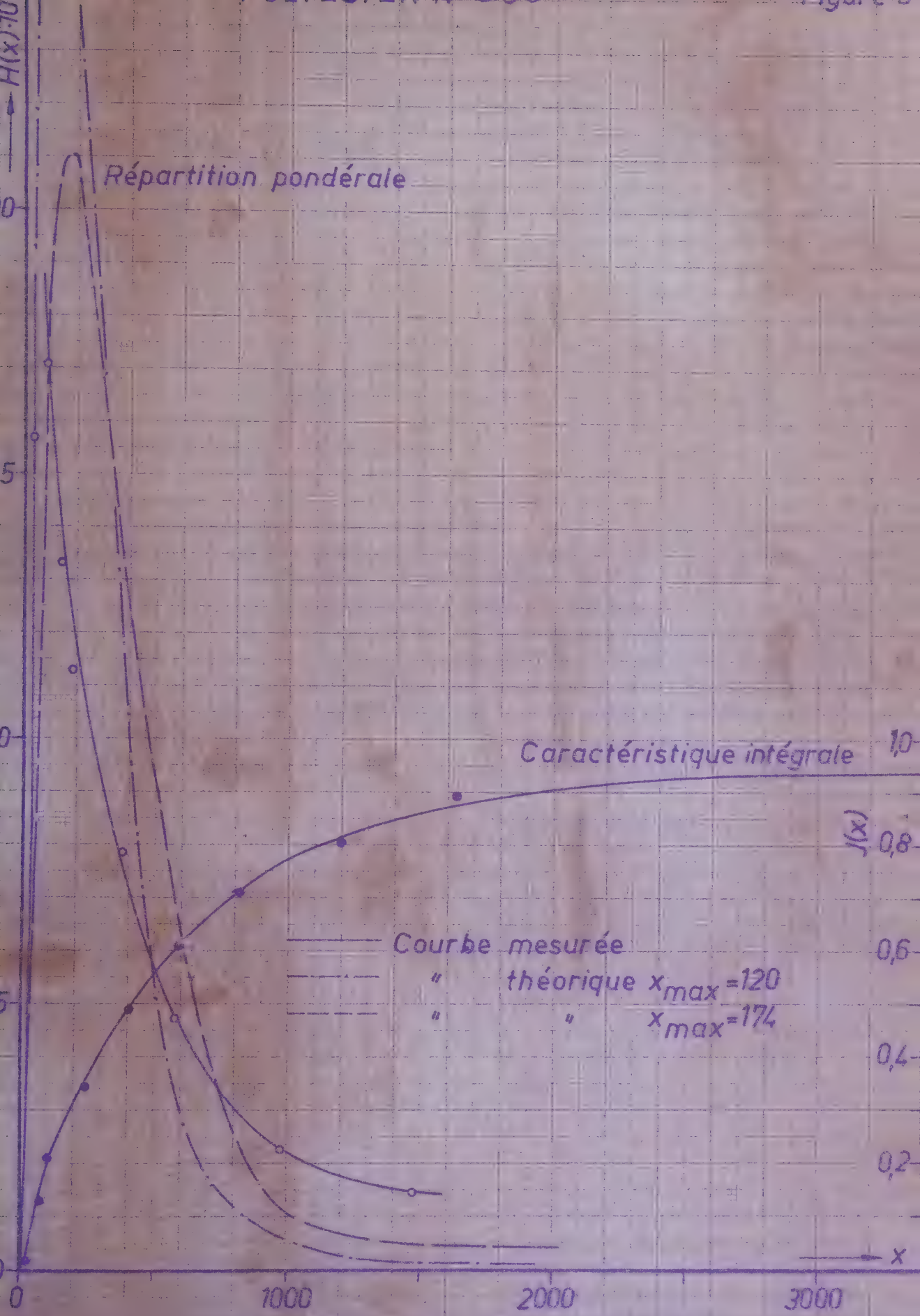
x	$H(x)$	$h(x)$
200	$0,779 \times 10^{-3}$	$3,89 \times 10^{-6}$
400	1,17 "	2,91 "
600	0,62 "	1,03 "
800	0,45 "	0,563 "
1.000	0,292 "	0,292 "
1.400	0,139 "	0,099 "
2.000	0,071 "	0,0355 "

TABLEAU N°6

CARACTERISTIQUE INTEGRALE

POLYESTER UO_6

N° des fractions	x	$\bar{M}$ correspondant	%	I (x)
1	6.500	1.200.000	3,13	0,984
2	3.500	650.000	4,12	0,948
3	1.630	300.000	7,45	0,890
4	1.200	220.000	9,98	0,803
5	820	150.000	7,90	0,713
6	600	110.000	12,82	0,610
7	435	80.000	10,85	0,491
8	245	45.000	19,10	0,342
9	108-120	20-22.000	6,89	0,212
10	65-67	12-16.000	9,21	0,131
11	22-33	4- 6.000	8,55	0,042



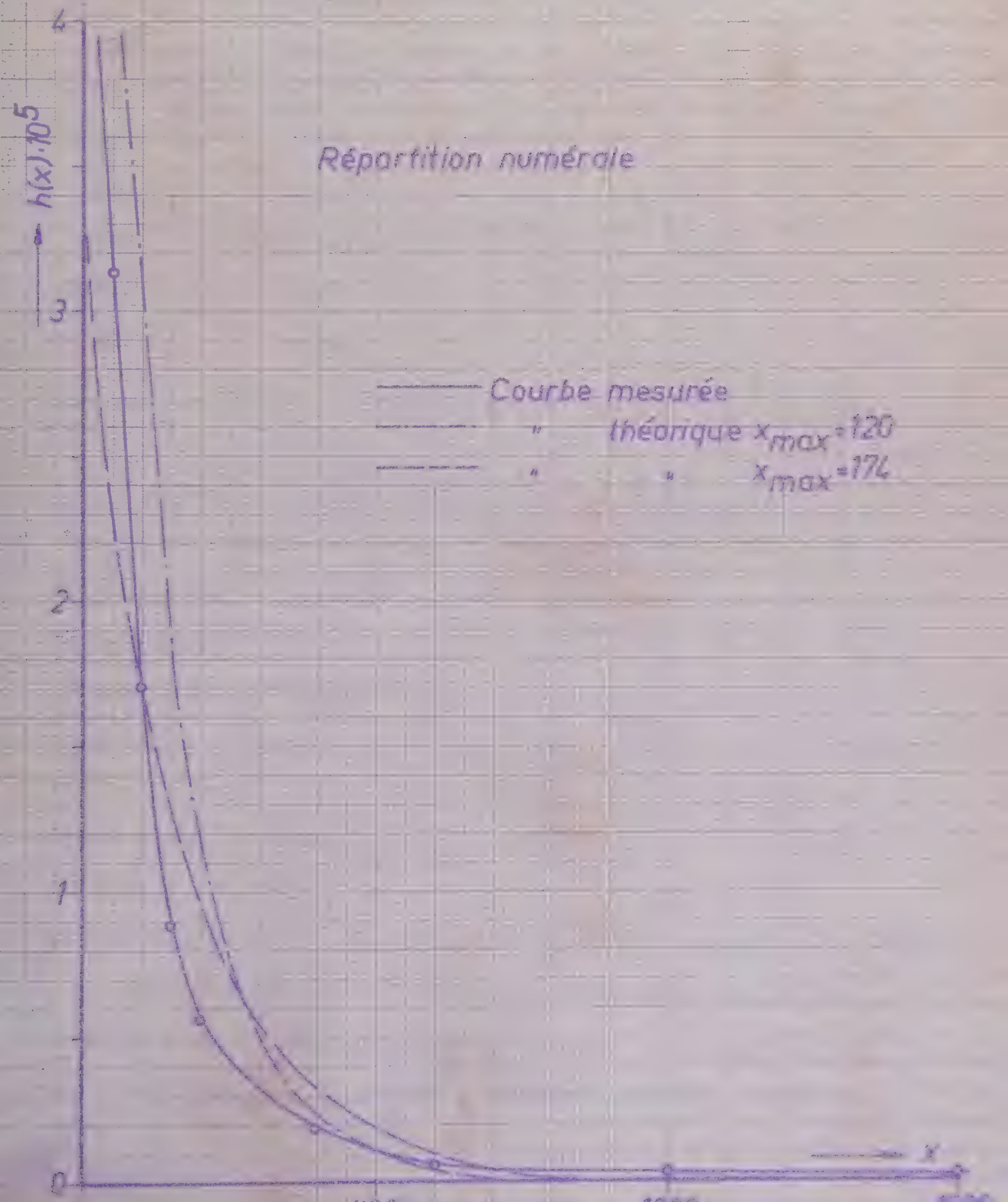


TABLEAU N° 7

REPARTITIONS PONDERALES ET NUMERALES POLYESTER UO_6

x	$H(x)$	$h(x)$
50	$1,575 \times 10^{-3}$	$3,15 \times 10^{-5}$
100	1,71 "	1,71 "
150	1,335 "	0,89 "
200	1,14 "	0,57 "
400	0,78 "	0,194 "
600	0,472 "	0,079 "
1000	0,25 "	0,025 "
1500	0,147 "	0,0098 "

Il ressort de ces résultats acquis sur 3 polycondensats différents que des poids moléculaires extrêmement élevés ont été atteints. Si l'on considère comme degré moyen de polymérisation la valeur de $\underline{x}$ qui correspond au maximum de la courbe $H(x)$, on voit que les valeurs obtenues dans les polyesters UO_2 et UO_4 par exemple, sont de très loin supérieures à celles que l'on trouve citées dans des travaux antérieurs sur les polyundécanoates. W. CAROTHERS et F. VAN NATTA (5) citent des degrés moyens de polymérisation de l'ordre de 100 à 110. W. BAKER, G. FULLER et J. HEISS (6) citent aussi des valeurs basses de l'ordre de 60 à 70. Ici les polyesters UO_2 et UO_4 ont pour maximum 450 et 300.

Reprenant les valeurs données par W. CAROTHERS et VAN NATTA, G. SCHULZ a même calculé approximativement une limite supérieure de degré de polymérisation accessible expérimentalement qui serait de

l'ordre du degré de polymérisation atteint par ces derniers :

100 - 120 (7).

Il est donc légitime que l'existence même de ces polyundécanoates à poids moléculaires si élevés soit discutée.

Les poids moléculaires très élevés que l'on a obtenus ici, ont été mesurés par osmométrie, méthode qui fournit un poids moléculaire indépendant de la structure du produit étudié. On peut donc penser que les produits examinés sont ramifiés et que ces ramifications importantes faussent l'interprétation des résultats. Dans ce cas on devrait n'avoir obtenu que des chaînes beaucoup plus courtes, donc de degré de polymérisation beaucoup plus bas.

L'hypothèse d'une polycondensation donnant des produits polycondensés en nappe est à rejeter, car de tels produits devraient être totalement insolubles, fait qui n'a pas été constaté.

Bien que l'hypothèse des ramifications soit chimiquement peu concevable (27), on peut la réfuter par les arguments suivants.

On trouvera au chapitre expérimental relatif aux mesures de $\bar{M}$ les valeurs qui ont permis de tracer une courbe reliant l'indice de viscosité $Z\eta$ déterminé dans le benzène (10^{his}) au poids moléculaire déterminé par mesure de la pression osmotique. Comme le poids moléculaire est une grandeur qui dépend de la molécule de base, on a remplacé $\bar{M}$ par la valeur n qui exprime le nombre de chainons de la macromolécule. Cette grandeur n est indépendante de la nature des molécules de base employées et peut servir de valeur de comparaison entre divers polyester.

Cette courbe dont on donne ici une représentation graphique en

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

double coordonnées logarithmiques, a été tracée pour les polyundécanoates à l'aide de 11 points tirés des résultats de mesures effectuées sur 3 produits différents condensés dans des conditions différentes. Cette courbe prolonge d'une manière très satisfaisante la courbe déjà tracée par H. BATZER pour les polyesters bifonctionnels à poids moléculaire inférieur (3). Cette courbe est également en première approximation en accord avec la théorie de KUHN suivant laquelle on aurait une proportion de la forme

$$\bar{Z}_\eta = K. n^\alpha$$

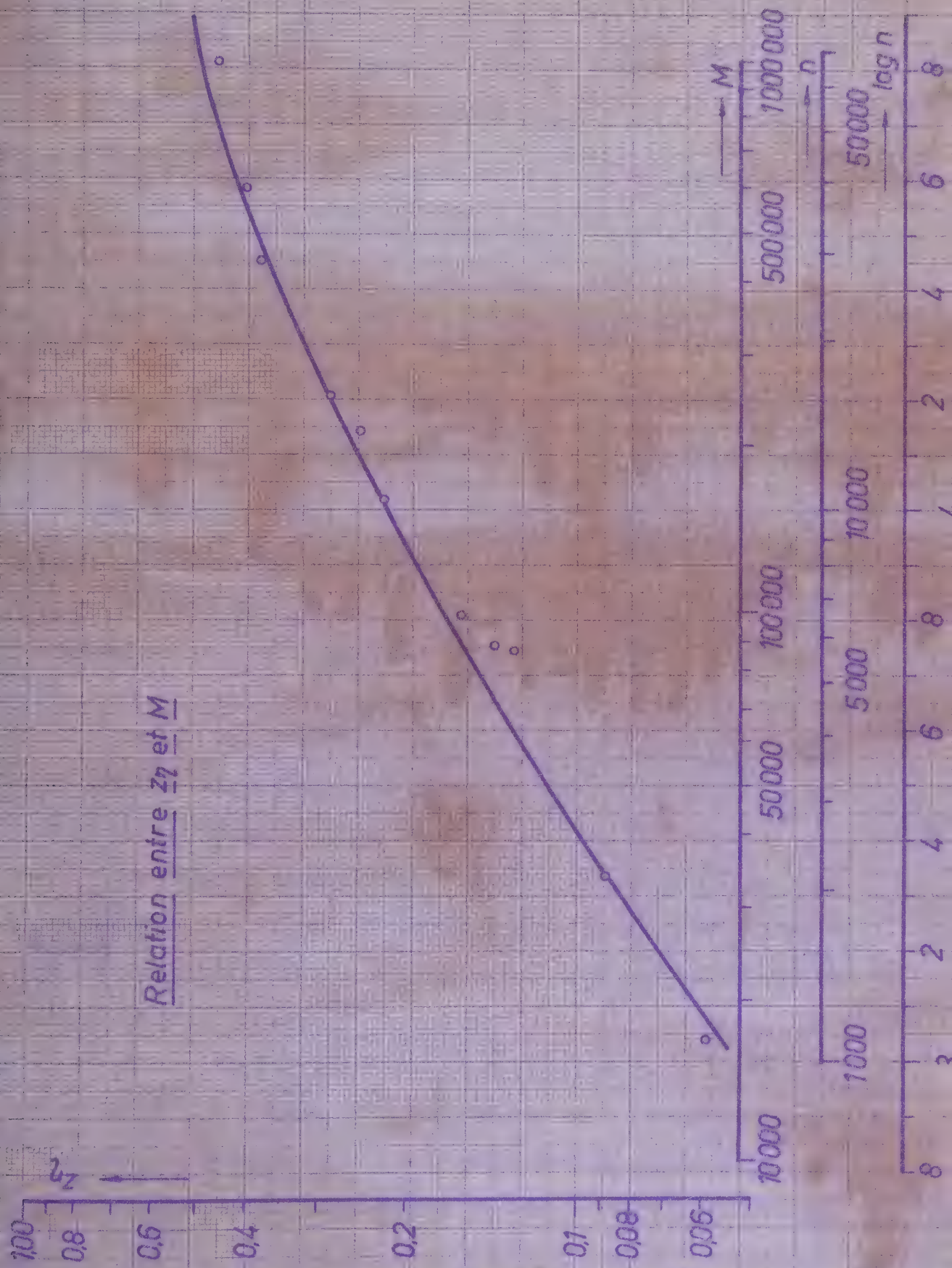
Cependant elle se rapproche encore plus des courbes tracées à l'aide des théories énoncées par Ch. SADRON⁽¹⁶⁾ et par DEBYE (9) suivant lesquelles l'exposant α décroît de 1 à 1/2 au fur et à mesure que la longueur de la chaîne croît. D'après ces auteurs, on a plutôt

$$\bar{Z}_\eta = K. n^{\alpha}$$

ou α est une fonction de n $\alpha = F. (n)$

Dans le tableau suivant se trouvent rassemblées les valeurs de l'exposant α calculées (H. BATZER) le long de la courbe établie par des mesures faites dans le benzène sur des polyesters différents. A partir d'une valeur de $n = 6.150$ les valeurs de l'exposant sont calculées sur la courbe N° 7 citée ci-dessus.

Relation entre $\underline{z\eta}$ et $\underline{M}$



TABIEAU N° 7 bis

Relation entre l'exposant α dans la formule $Z_\eta = K \cdot n^\alpha$
et la longueur de la chaîne macromoléculaire.

n	α (dans le benzène)
32	0,99
100	0,82
320	0,75
1000	0,68
3200	0,66
10000	0,60
32000	0,52
100000	0,50

Dans le cas d'un polyundécanoate , on voit d'après ce tableau que pour une valeur de $n = 100.000$ à laquelle correspond une valeur du poids moléculaire de 1.500.000 l'exposant est $1/2$.

Par contre pour des faibles valeurs de n l'exposant est très peu différent de 1 . Pour ces faibles valeurs du poids moléculaire et, en première approximation , on peut considérer la Loi de viscosité de STAUDINGER comme valable.

Si donc des ramifications se sont produites sur la chaîne linéaire obtenue , il est tout à fait improbable que ces ramifications se produisent d'une manière analogue et reproductible sur des polyesters mono ou bifonctionnels polycondensés dans des conditions différentes.

Il ne pourrait y avoir aucune continuité dans la courbe

$$Z_1 = F'(n)$$

N'ayant pu doubler les résultats précédents par des mesures nécessitant un appareillage qui n'était pas à notre disposition, l'affirmation de la linéarité des polyundécanoates n'a que la valeur des arguments précédemment cités.

En définitive, si l'on considère que les courbes de répartition ont été tracées à l'aide de résultats expérimentaux et que surtout la courbe $H(x)$ est construite à l'aide d'une lecture graphique de la courbe $I(x)$; on peut conclure que la concordance de ces courbes expérimentales avec les courbes théoriques est satisfaisante. On peut donc penser que les polyundécanoates se polycondensent suivant le mode de formation calculé par P.J. FLORY.

.....

INFLUENCE DES CONDITIONS DE POLYCONDENSATION

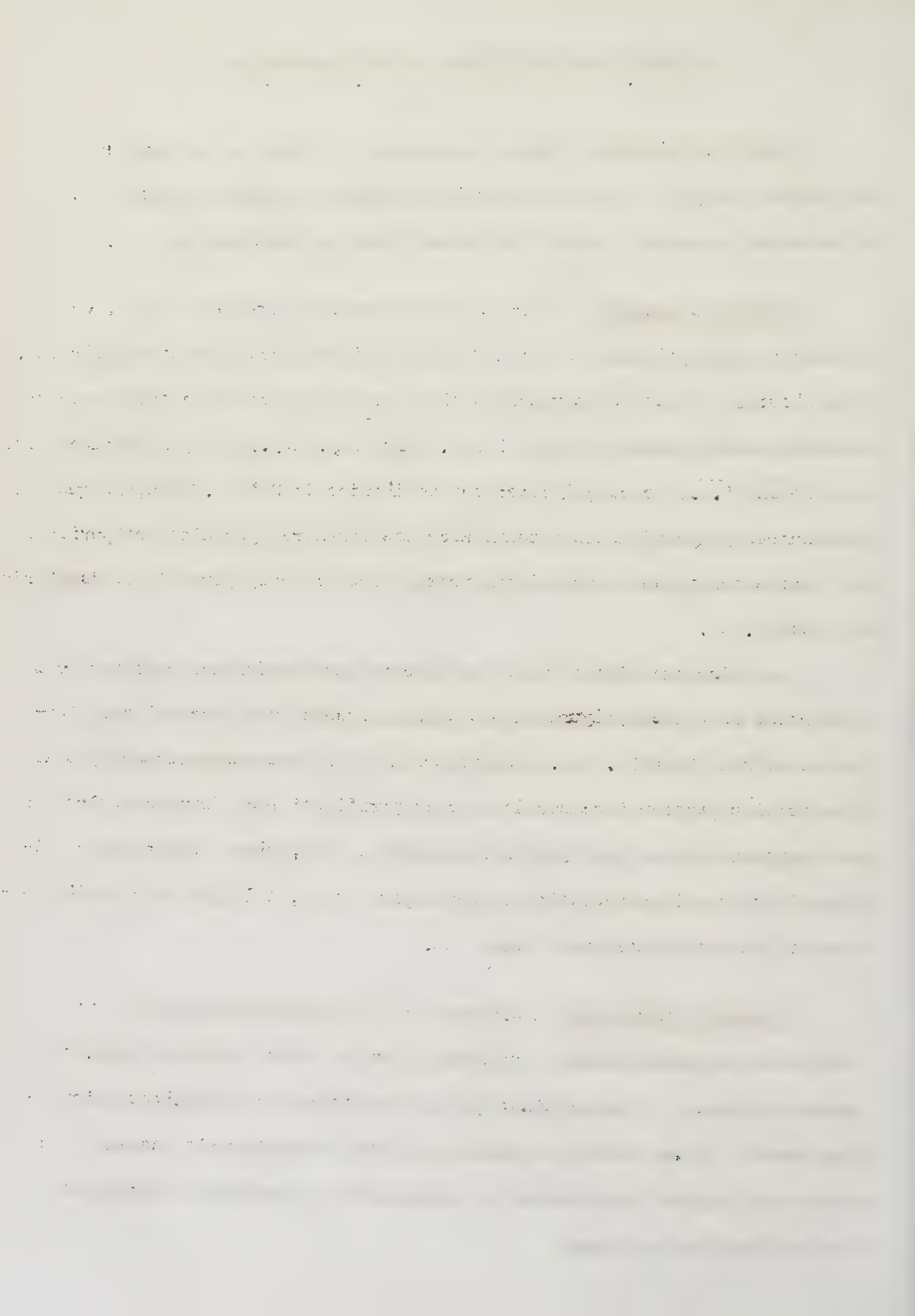
.....

Outre les facteurs : temps, température , pression qui sont envisagés plus loin on doit tenir compte d'autres facteurs : pureté du monomère, appareil , dont l'influence n'est pas négligeable.

Pureté du monomère.- Si le monomère employé est impur , on obtient un polycondensat coloré et de poids moléculaire moyen très bas. C'est le cas de la polycondensation UO_2 qui a été effectuée avec un monomère insuffisamment purifié .(voir chap. Exp.) Le poids moléculaire moyen ($\overline{D.M.}$) de ce polyester est de l'ordre de 9 à 10.000 alors que les autres polycondensats obtenus avec des monomères parfaitement purifiés ont atteint des poids moléculaires moyens beaucoup plus élevés de l'ordre de 40.000.

Les exemples trouvés dans les travaux antérieurs sont toujours relatifs à des ~~poly~~adécanoates ne dépassant guère des poids moléculaires de 20 à 25.000 . Les auteurs ne donnant malheureusement pas de détails particuliers sur le mode de purification de leur monomère, on peut supposer qu'une purification incomplète , s'ajoutant à des conditions de polycondensation un peu imprudentes , soit la cause de l'obtention de poids moléculaires si bas.

Facteurs mécaniques.- Au cours de la polycondensation qui s'effectue en phase fondue , le produit devient très rapidement extrêmement visqueux , d'autant plus que la température de l'opération est plus basse . Il est normal de penser que cette viscosité de la masse réactionnelle gêne le processus de condensation en empêchant l'élimination de l'eau qui se forme.



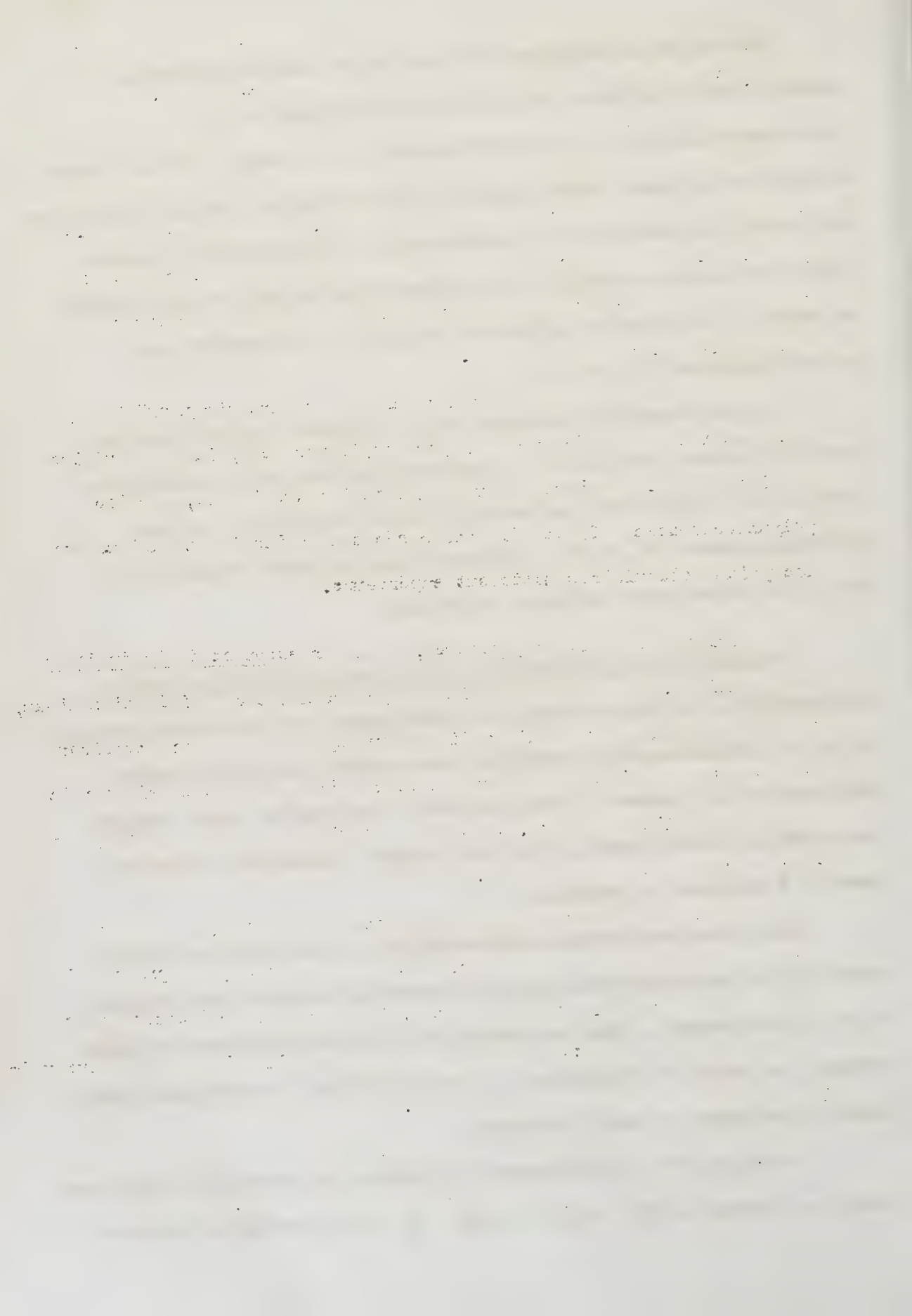
Une agitation mécanique efficace de la masse réactionnelle tendrait donc à améliorer le degré de polycondensation p . La polycondensation UO_6 a été effectuée dans ce sens, avec agitation efficace de la masse réactionnelle. Il ne semble pas que cette agitation ait modifié le résultat de la condensation. Le condensat UO_6 possède plutôt une courbe de répartition pondérale plus aigüe, ce qui signifie un degré p de réaction inférieure au degré p de réaction des polyundécanoates UO_2 et UO_4 .

On peut cependant remarquer que ce "retard visqueux" invoqué dans des travaux antérieurs (7) pour expliquer des poids moléculaires atteints de 20.000 n'est pas une explication suffisante, car les polyundécanoates UO_2 et UO_4 condensés sans agitation mécanique ont des poids moléculaires nettement supérieurs.

Influence de la température, de la pression et de la durée de condensation. La polycondensation se produisant avec élimination d'eau, la loi du déplacement de l'équilibre nous apprend que pour favoriser la formation de l'ester il faut éliminer d'une manière aussi complète que possible l'eau formée. On a donc intérêt à augmenter la température et à abaisser la pression.

Mais, pour des raisons expérimentales on a du opérer en établissant le vide progressivement depuis la pression atmosphérique jusqu'au vide le plus poussé. Comme on a aussi fait croître légèrement la température, au cours de l'opération, il est difficile d'évaluer individuellement l'influence de ces 2 facteurs.

Le tableau N° 1 précédemment cité résume la marche des opérations pour les condensats UO_1 UO_2 UO_3 UO_4 UO_6 (voir détails au chapitre



expérimental - tableau N° 15)

Théoriquement plus la température est élevée et plus le degré p de la réaction obtenu est élevé . Cependant on doit craindre à partir d'une certaine température , des dégradations thermiques irréversibles, qui limitent l'effet recherché. Le condensat UO_3 a été obtenu par condensation à une température comprise entre 140° et 180° . Le poids moléculaire $(\overline{DM})$ (10^{15}) obtenu est de l'ordre de 20.000 .

On a opéré alors à des condensations à température beaucoup plus basses de 95° à 110° , où des dégradations thermiques ne sont pas à craindre . Mais on a opéré en présence d'un catalyseur d'esterification, l'acide paratoluène sulfonique pur employé à la dose de 1 % par rapport au monomère . Les polyundécanoates obtenus ont des poids moléculaires plus élevés.

Aucune mesure de la cinétique de la réaction n'ayant été faite, on peut cependant remarquer que le condensat UO_6 condensé pendant un temps moins long que les autres , a un degré de réaction p moins élevé. On a reconnu l'utilité de condenser les monomères pendant un minimum de 160 heures.

.....

POIDS MOLECULAIRES MOYENS

La notion de poids moléculaire moyen d'un polycondensat non fractionné est extrêmement vague et demande à être précisée dans chaque cas où on l'emploie - On est étonné de voir employer cette valeur dans la littérature sans explication spéciale , car comme on va le voir , les résultats donnés peuvent être totalement différents.

On a donné comme grandeur comparative des polycondensats non

2. The second part of the document focuses on the financial aspects of the organization. It provides a detailed overview of the budget, including the projected income and expenses for the upcoming year. This section also discusses the various financial risks that the organization may face and the strategies used to mitigate these risks.

3. The third part of the document addresses the human resources of the organization. It discusses the current state of the workforce, including the number of employees, their qualifications, and their performance. This section also outlines the various strategies used to attract and retain top talent, as well as the various training and development programs that are available to employees.

4. The fourth part of the document discusses the various challenges that the organization is currently facing. It identifies the key areas of concern, such as the need for increased funding, the need for improved infrastructure, and the need for better communication with the public. This section also outlines the various strategies used to address these challenges, including the need for increased transparency and accountability.

5. The fifth part of the document discusses the various achievements of the organization. It highlights the various successes that have been achieved, such as the completion of major projects, the implementation of new programs, and the achievement of various milestones. This section also discusses the various factors that have contributed to these successes, including the dedication and hard work of the organization's staff.

CONCLUSION

The document concludes by summarizing the key findings and recommendations. It emphasizes the importance of continued transparency and accountability, as well as the need for increased funding and improved infrastructure. The document also discusses the various strategies used to address these challenges, including the need for increased transparency and accountability.

The document also discusses the various achievements of the organization, highlighting the various successes that have been achieved. It emphasizes the importance of continued transparency and accountability, as well as the need for increased funding and improved infrastructure. The document also discusses the various strategies used to address these challenges, including the need for increased transparency and accountability.

fractionnés jusqu'ici cités, l'indice de viscosité Z_η qui est défini par le rapport $\frac{\eta_{sp}}{C}$ de la viscosité spécifique d'une solution à la concentration de cette solution, valeur mesurée directement sur le produit non fractionné. On peut à la rigueur à l'aide de cette grandeur calculer un poids moléculaire moyen dit $\overline{M}$ (Durchschnittsmolekulargewicht) obtenu en appliquant directement la formule de STAUDINGER (10^{bis})

$$Z_\eta = K \eta_{qu} \cdot n$$

Les poids moléculaires obtenus ne sont que des valeurs comparatives utilisables pour une série de condensats de la même molécule de base.

On a donné plus haut une courbe (Figure N°7) reliant l'indice de viscosité et le poids moléculaire.

Si on lit directement sur cette courbe la valeur de $\overline{M}$ qui correspond à l'indice de viscosité Z_η mesuré sur le produit non fractionné, on obtient une valeur qui correspond au poids moléculaire d'un produit complètement homogène, c'est-à-dire ne comportant aucune molécule de poids moléculaire inférieur ou supérieur à celui déterminé par cette méthode. On voit donc que ce n'est pas par une simple mesure de l'indice de viscosité du produit non fractionné que l'on peut déterminer une valeur réelle du poids moléculaire moyen.

Les mesures directes de la pression osmotique sur un polymère non fractionné étant d'une très grande imprécision, on doit s'adresser aux résultats obtenus par le fractionnement.

On peut calculer à l'aide des poids moléculaires réels des fractions ainsi que de leurs proportions relatives, deux moyennes de poids moléculaires (11).

9

Poids moléculaire moyen numérique $\overline{M}_n$

Si le poids moléculaire est proportionnel à la pression osmotique, on conçoit que le poids moléculaire moyen est proportionnel aux pressions osmotiques partielles relatives à chaque fraction . On a donc

$$\overline{M}_n = \frac{\sum c_i}{\sum c_i/M_i}$$

où $\overline{M}_n$ est le poids moléculaire moyen numérique , puisqu'il est obtenu à l'aide des résultats de mesures osmotiques qui dénombrent les molécules, c_i et M_i les concentrations et les poids moléculaires des fractions d'ordre i , $\sum c_i$ étant la somme des proportions relatives de chaque fraction .

Poids moléculaires moyen pondéral $\overline{M}_w$

De la même manière , on peut calculer une moyenne pondérale en considérant que si le poids moléculaire est proportionnel à la viscosité spécifique d'une solution , le poids moléculaire moyen est proportionnel aux viscosités spécifiques partielles relatives à chaque fraction . On obtient une moyenne de la forme

$$\overline{M}_w = \frac{\sum c_i \cdot M_i}{\sum c_i}$$

Les deux moyennes $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$ sont différentes . Ces moyennes ont été calculées pour les condensats UO_2 , UO_4 , UO_6 à l'aide des résultats de leur fractionnement . On a utilisé comme poids moléculaire de chaque fraction le poids moléculaire obtenu , soit directement par une mesure osmotique , soit indirectement par lecture graphique sur la courbe N°8 de la valeur de $\overline{M}$ correspondant à l'indice de viscosité mesuré.

TABLEAU N°8

	<u>UO₂</u>	<u>UO₄</u>	<u>UO₆</u>
$\overline{M}_w$	270.000	220.000	150.000
$\overline{M}_n$	92.000	95.000	32.000
$\overline{M}$ viso.mesuré	230.000	150.000	200.000
$\overline{M}$ osm.mesuré	82.000		
$\overline{M}$ max. de la courbe $H(x)$	92.000	55.000	22.000
$\overline{DM}$ mesuré	45.000	36.000	42.000

Dans le tableau N°8, ont été rassemblés les valeurs de $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$ définies plus haut, la valeur $\overline{M}$ viso.mesurée représentant la valeur du poids moléculaire moyen obtenu par simple lecture, sur la courbe N°7, de la valeur de $\overline{M}$ correspondant à l'indice de viscosité du produit non fractionné. En outre on trouve une valeur de $\overline{M}$ obtenue par mesure osmotique d'un produit non fractionné, les valeurs de $\overline{M}$ qui correspondent aux maximum des courbes $H(x)$, ces valeurs ayant été obtenues en calculant par tâtonnement la valeur de x maximum qui donne aux courbes théoriques une allure se rapprochant le plus de la courbe expérimentale. On a porté enfin dans ce tableau les $\overline{D.M.}$ des produits non fractionnés, valeurs définies plus haut.

Critique des résultats.

P. FLORY (4) a calculé d'une manière théorique les valeurs de $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$ et il les exprime en fonction du poids de la molécule de base

Table 1: Summary of Data		
Year	Value 1	Value 2
2010	12.5	15.2
2011	13.8	16.7
2012	14.2	17.1
2013	15.1	18.3
2014	16.0	19.5
2015	17.2	20.8
2016	18.5	22.1
2017	19.8	23.4
2018	21.0	24.7
2019	22.3	26.0
2020	23.6	27.3

Notes: The data is presented in two columns. The first column represents the year, and the second column represents the value. The values are rounded to one decimal place.

The following table provides a detailed breakdown of the data presented in Table 1. The data is organized into two main sections: the first section covers the years 2010 through 2015, and the second section covers the years 2016 through 2020. Each section contains a table with two columns: 'Year' and 'Value'. The values are presented in two columns, with the first column representing the value for the year and the second column representing the value for the year. The values are rounded to one decimal place.

Year	Value 1	Value 2
2010	12.5	15.2
2011	13.8	16.7
2012	14.2	17.1
2013	15.1	18.3
2014	16.0	19.5
2015	17.2	20.8
2016	18.5	22.1
2017	19.8	23.4
2018	21.0	24.7
2019	22.3	26.0
2020	23.6	27.3

Source: Author's calculations based on data from the Bureau of Economic Analysis.

Notes: The data is presented in two columns. The first column represents the year, and the second column represents the value. The values are rounded to one decimal place.

The following table provides a detailed breakdown of the data presented in Table 1. The data is organized into two main sections: the first section covers the years 2010 through 2015, and the second section covers the years 2016 through 2020. Each section contains a table with two columns: 'Year' and 'Value'. The values are presented in two columns, with the first column representing the value for the year and the second column representing the value for the year. The values are rounded to one decimal place.

M_0 et du degré p de la réaction.

$$\overline{M}_w = M_0 \frac{1+p}{1-p}$$

$$\overline{M}_n = M_0 \frac{1}{1-p}$$

Il est clair que la valeur p n'est pas connue à priori, mais on voit que

$$\frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_w} = \frac{1}{1+p} \text{ à savoir que si } p \text{ est très près}$$

$$\text{de } 1 \text{ on a } \frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_w} \sim \frac{1}{2}$$

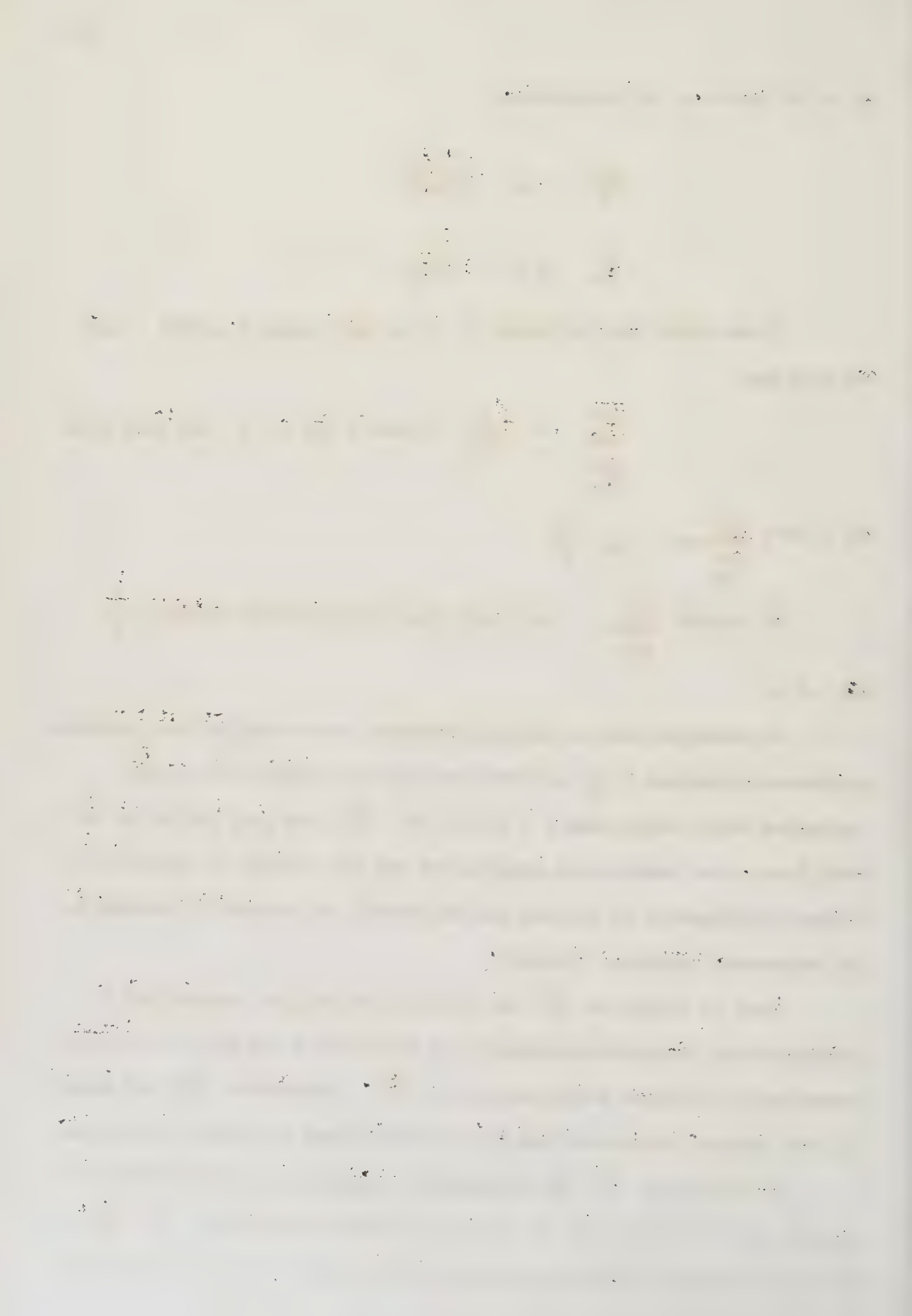
$$\text{Le rapport } \frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_w} \text{ ne varie donc théoriquement qu'entre } \frac{1}{2}$$

et 1.

On remarque dans le tableau précédent que ce rapport est toujours nettement inférieur à $\frac{1}{2}$. C'est donc que les valeurs $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$ calculées sont incorrectes, à savoir que $\overline{M}_n$ est trop faible ou $\overline{M}_w$ trop fort. Ces écarts sont explicables car les courbes de répartition citées précédemment ne suivent pas exactement les courbes théoriques en en conservant toutefois l'allure.

Dans le calcul de $\overline{M}_n$ par exemple, de faibles erreurs sur la détermination du poids moléculaire des fractions à bas poids moléculaire entraînent de grosses modifications de $\overline{M}_n$. Inversement $\overline{M}_w$ est sensible aux erreurs faites sur les poids moléculaires des hautes fractions.

La valeur de $\overline{M}$ qui correspond au degré de polymérisation du maximum de la courbe $H(x)$ ne correspond théoriquement ni à $\overline{M}_n$ ni à $\overline{M}_w$. Cependant si le produit devient très homogène, c'est-à-dire, si



la courbe $H(x)$ est très aigue, la valeur de ce poids moléculaire moyen se rapproche de $\overline{M_w}$ et $\overline{M_n}$. Le rapport $\frac{\overline{M_n}}{\overline{M_w}} \longrightarrow 1$. De toute façon l'ordre de grandeur de cette valeur $\overline{M}$ est comparable à $\overline{M_n}$.

Quant à $\overline{M_w}$ sa valeur est assez proche de celle de $\overline{M_{visc.}}$ mesuré, ce qui est à prévoir. On voit également dans ce tableau la peu de valeur descriptive des $\overline{D.M.}$ calculés sur les produits non fractionnés.

On voit donc en définitive qu'il faut être très prudent pour interpréter les résultats de ces moyennes, surtout si les courbes expérimentales ne correspondent pas exactement aux courbes théoriques. On conçoit peu la discussion faite par Baker, Fuller et Heiss (6) de la valeur du rapport $\frac{\overline{M_n}}{\overline{M_w}}$ calculé jusqu'à la 2^e décimale. On voit donc la nécessité absolue de fractionner les condensats que l'on veut étudier, puisque c'est plus une comparaison de l'allure générale des courbes de répartitions, qu'une valeur du poids moléculaire moyen qui nous renseigne sur le produit.

.....

100

2° - FRACTIONNEMENT

On vient de voir que les mesures du poids moléculaire d'une substance macromoléculaire brute ne renseignent que grossièrement sur le produit obtenu. Il faut donc isoler à partir de ce produit une série de fractions homogènes. Les méthodes de fractionnement employées généralement sont délicates à décrire d'une manière théorique. Les théories existantes ne renseignent en fait que sur l'évolution du phénomène, mais il est difficile d'en tirer des données quantitatives (12).

Les méthodes de fractionnement se basent sur le fait que les molécules de faibles poids moléculaire sont plus solubles dans un solvant que les molécules de même nature à haut poids moléculaire. Si on ajoute progressivement un non solvant de la substance à une solution du polymère, on obtiendra pour une certaine composition du mélange solvant - non solvant, un trouble, à savoir l'apparition d'une 2° phase. Les plus grosses molécules ne sont plus solubles dans le mélange et passent brusquement dans une 2° phase.

S'il est possible d'obtenir un équilibre thermodynamique entre les deux phases, on a d'après Boltzmann

$$\frac{C_1}{C_2} = e^{E/RT}$$

où C_1 et C_2 sont les concentrations du polymère dans les phases 1 et 2, T la température de l'opération et E la variation d'énergie potentielle que subit 1 molécule pour passer d'une phase à l'autre.

Brønsted (13) a posé que cette valeur E était proportionnelle au poids moléculaire du polymère. Cette hypothèse, peut s'exprimer

$$E = P \cdot \xi$$

où P est le degré de polymérisation et ξ l'énergie nécessaire par

$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x-a) dx = f(a)$

molécule de base pour qu'il y ait passage d'une phase à l'autre.

Cette interprétation sur laquelle est basée la théorie du fractionnement n'est qu'une hypothèse vérifiée expérimentalement dans de nombreux cas. G. SCHULZ a en effet développé cette théorie (14). Si

$E = P \cdot \xi$ on a

$$\frac{C_1}{C_2} = e^{P \xi / RT}$$

La phase n° 1 est la phase où la substance possède la plus petite énergie potentielle. Les plus grosses molécules tendent à passer dans la phase où l'énergie potentielle est la plus faible.

Pour faire varier ce rapport $\frac{C_1}{C_2}$ il suffit de faire varier la proportion du mélange solvant non solvant. Si on appelle y la concentration en non solvant, on a

$$\xi = f(y)$$

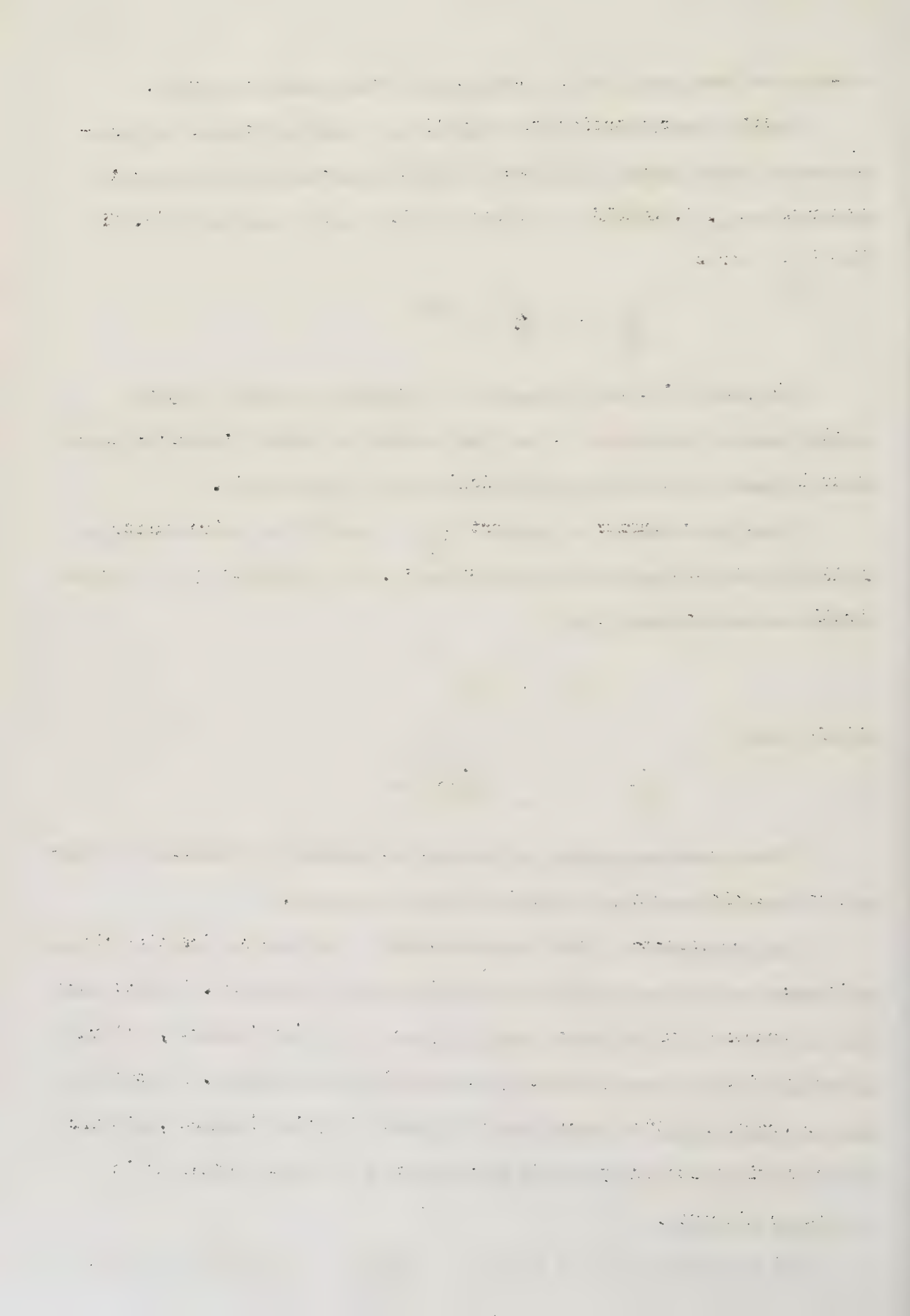
ce qui donne

$$\frac{C_1}{C_2} = e^{\frac{P \cdot f(y)}{RT}}$$

C'est cette expression qui montre la possibilité théorique d'obtenir un fractionnement par addition d'un non solvant.

Que réclame-t-on d'un fractionnement ? que chaque fraction obtenue soit aussi petite que possible pour qu'elle soit homogène. Il faut donc que la fraction qui se trouve dans la phase 1 qu'on isolera, ait une masse aussi petite que possible pour qu'elle soit homogène. Il faut donc que la fraction qui se trouve dans la phase 1 qu'on isolera, ait une masse aussi petite que possible par rapport à la masse totale de la substance dissoute.

Si on appelle $\sum$ le rapport $\frac{m_p(1)}{m_p(2)}$ dans lequel $m_p(1)$



est la masse en grammes de polymère de degré de polymérisation P contenue dans la phase 1 et $m_p (2)$ la masse contenue dans la phase 2 on a encore :

$$\frac{m_p (1)}{m_p (2)} = \frac{V_1 C_1}{V_2 C_2}$$

V_1 et V_2 étant les volumes des phases 1 et 2 - ceci donne pour la valeur

$$\frac{V_1}{V_2} = e^{P\xi/RT}$$

Il faut donc, pour que le fractionnement soit efficace que soit pour chaque équilibre aussi petit que possible, à savoir que soit petit. Il faut donc que la phase V_1 soit très petite en volume par rapport à la phase V_2 .

Choix du système solvant - non solvant.

La théorie nous apprend seulement que pour qu'un équilibre thermodynamique valable soit atteint, il faut que les 2 phases en présence soient liquides. Mais la plupart des systèmes solvant-non solvant (encore faut-il qu'ils soient entre eux totalement miscibles) donnent lieu à des précipités solides. C'est donc par empirisme que l'on détermine le système solvant-non solvant utilisable.

On peut en outre faire varier la température à laquelle a lieu l'opération et dans le cas des polyundécanoates, on a trouvé que le système Benzène - méthanol donnait lieu à des équilibres entre phases liquides entre 50° et 58° (point d'ébullition du système) En dessous de cette température le précipité obtenu est opaque et solide.

Méthodes de fractionnement

I^è Méthode - A une solution de polyundécanoate dans le benzène, on

ajoute progressivement du méthanol jusqu'à trouble net ; ceci à température

constante , dans le domaine de température défini plus haut . Par repos les 2 phases se séparent et la couche inférieure N°1 de petit volume par rapport à la couche supérieure N°2 est séparée du système . La substance dissoute dans cette phase N° 1 est récupérée et c'est la fraction 1 qui renferme les plus grosses molécules . On recommence la même opération sur la phase 2 dont on isolera une autre couche inférieure par simple addition de non solvant et repos . On obtient ainsi n fractions de poids moléculaires décroissants . C'est la méthode dite de "précipitation" décrite par G. SCHULZ . Le polyester UO_6 a été fractionné de cette manière (voir tableau N°6 et détail dans le chapitre expérimental) tableau N°16.

2° Méthode - Cependant si lors de la 1° addition de non solvant au début de l'opération , on dépasse largement le point de trouble en ajoutant un excès de non solvant , par repos on va recueillir dans la phase inférieure N°1 presque tout le polymère dissous . Dans la phase supérieure N°2 , il ne restera plus que les molécules les plus petites . Si on sépare cette couche supérieure et qu'on récupère la substance dissoute , on obtiendra une fraction N°1 qui contient les plus petites molécules (15) . Cette méthode a été employée pour fractionner UO_1 UO_2 UO_3 UO_4 .

(Pour les résultats de UO_2 et UO_4 voir tableaux N°2 et 4 - 18- 19 et 21 pour UO_1 et UO_3 voir chapitre expérimental tableaux 17 et 20.)

Critique des deux méthodes - Dans la méthode de fractionnement par précipitation , la première fraction qui est celle dont le poids moléculaire est le plus élevé, renferme toutes les impuretés qui se trouvaient en suspension dans la solution au début de l'opération . D'autre part , on sait qu'un fractionnement n'est jamais idéal . Chaque fraction possède elle-même une courbe de répartition . On trouve donc dans la première

fraction toute une série de molécules plus petites . Plus le fractionnement se poursuit et plus l'homogénéité des fractions augmente . La première fraction est donc la plus hétérogène.

Dans le mode inverse de fractionnement (qui est en fait un mode d'extraction puisqu'on extrait le polymère dissous à l'aide de mélanges de plus en plus riches en solvant), la première fraction est la plus hétérogène et la dernière , donc celle de poids moléculaire le plus élevé , la plus homogène.

Influence de la concentration.— le fractionnement est plus efficace quand la concentration initiale est faible (I6). Au cours d'un fractionnement par la méthode de précipitation , la concentration décroît progressivement puisqu'on ajoute chaque fois du non solvant . La proportion de non solvant séparée avec chaque fraction est très petite par rapport à la quantité totale de liquide du système , puisque la phase séparée a un très petit volume. Cet effet accentue donc encore l'effet cité plus haut, suivant lequel ce mode de fractionnement fournit des fractions dont la première (de poids moléculaire le plus élevé) est la plus hétérogène.

Dans la méthode inverse par extraction , c'est la phase ayant un gros volume par rapport à l'autre qui est séparée du système . On retire donc du système avec chaque fraction la presque totalité du liquide . Il faut donc , pour obtenir une deuxième fraction , diluer la phase inférieure très concentrée avant de lui ajouter le non solvant nécessaire pour obtenir un nouveau trouble . On peut s'arranger pour que la concentration initiale par rapport au solvant , par exemple, reste toujours la même au cours de toute l'opération.

Influence de la température.— La température a une énorme influence sur le processus de fractionnement (voir formule page 25) On peut obtenir le point de trouble (en restant dans le domaine de température où les phases sont liquides) par simple chute de la température et ~~inversement~~ faire repasser le système à l'état complètement dissous par élévation de la température . La sensibilité de ces variations de température est très grande et peut être aisément observée pour des variations de quelques dixièmes de degré.

Cela permet dans la méthode par extraction d'opérer d'une autre manière . Addition de non solvant jusqu'à trouble , puis chute de la température , qui équivaut à une addition d'un excès de solvant .

On voit par ce qui précède les multiples possibilités dont on dispose pour fractionner un polycondensat ; mais on en voit aussi toutes les imperfections . La non concordance absolue des courbes $H(x)$ et $h(x)$ illustrées plus haut, avec les courbes théoriques , s'explique par ces imperfections . On conçoit facilement les erreurs importantes trouvées sur les moyennes des poids moléculaires calculées à l'aide des résultats du fractionnement.

.....

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

DEPARTMENT OF THE HISTORY OF ARTS

RECEIVED

1950

1950

1950

1950

1950

1950

1950

1950

1950

1950

1950

1950

1950

1950

1950

1950

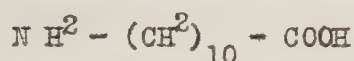
1950

1950

1950

B - POLYAMIDEI - POLYCONDENSATION

Un intéressant rapprochement entre les polyesters et les polyamides peut être fait ici en préparant la polyundécanamide obtenue par condensation de l'acide amino-11 undécylique de formule



Chaque groupement -NH^2 aminé réagit avec un groupement -COOH acide pour former le groupement amide avec élimination d'une molécule d'eau. On obtient des macromolécules de la forme



où $\text{R} = (\text{CH}^2)_{10}$. Ces macromolécules de polyamide ne diffèrent de celles des polyundécanoates que par leurs groupements de liaison.

On a donc préparé la polyundécanamide dans des conditions résumées dans le tableau suivant (I7).

TABEAU N° 9

<u>Produits</u>	<u>Durée de la condensation</u>	<u>Température</u>	<u>Z 17</u>
UA 1	4 jours	194°	0,16
UA 2	3 "	192° - 198°	0,17
UA 3	60 heures	192° - 200°	0,19
UA 4	60 "	220°	0,20

Le fractionnement n'ayant donné aucun résultat quantitatif il fut impossible d'étudier la structure et la répartition de ces polyamides.

2)- ETUDE DU FRACTIONNEMENT DE LA POLYUNDECANAMIDE

On a vu dans le cas des polyundécanoates qu'il est possible en ajoutant un non solvant à une solution convenable d'isoler une deuxième phase contenant une fraction de poids moléculaire différent de la fraction contenue dans la 1^{re} phase . Pour les polyamides, les travaux de TAYLOR (18) décrivent une méthode utilisée dans le cas de la polyhexaméthylène - adipamide se servant du système phénol - eau à la température de 70° . Il a obtenu pour ces échantillons des équations de répartitions s'accordant d'une manière satisfaisante avec la théorie de P. FLORY .

P. KORCHAC et V. ZAMIA - THINIA (19) ont obtenu des fractions de polyhexaméthylène adipamide dans un système métacrésol - méthanol ou phénol-méthanol et ont dressé des courbes de répartitions d'une allure totalement contraire à celles prévues par FLORY.

Dans le cas particulier de la polyundécanamide AELION (21) a obtenu par refroidissement jusqu'à des températures de plus en plus basses d'une solution dans l'acide formique , 4 fractions d'ailleurs sans grande différence de poids moléculaire.

Chacun de ces auteurs parle de grosses difficultés expérimentales. On a donc essayé d'étudier quelques systèmes d'équilibre de fractionnement en se posant comme condition préalable d'obtenir 2 couches liquides, condition non remplie par KORCHAC et THINIA ni par AELION.

Les théories existantes ne nous renseignent pas sur la nature de cette 2^{de} phase . Quand cette phase est liquide on l'appelle souvent phase coacervée ou coacervat .

On a d'abord utilisé la méthode de TAYLOR solvant phénol-précipitant eau . Or s'il est facile d'obtenir à une température au moins

Subscription price, Five Dollars per Annum in Advance. Single Copies, Fifteen Cents.

Entered as Second-Class Matter, October 3, 1911, Post Office at Chicago, Ill., under No. 102,363.

Acceptance for mailing at Special Rate of Postage provided for in Act of October 3, 1911, authorized on April 16, 1912.

Postage paid at Chicago, Ill., and at additional mailing offices.

Copyright, 1914, by American Medical Association.

Printed at the American Medical Association Press, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Volume 51, No. 19, May 1, 1914.

Editorial and Business Communications to be addressed to the Editor, The Journal of the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Subscription orders, notices of change of address, and other correspondence to be addressed to the Business Manager, The Journal of the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Advertisements to be addressed to the Advertising Manager, The Journal of the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Claims for missing issues will only be considered when made immediately on receipt of subsequent issue.

Notice of change of address must be received at least four weeks in advance.

Material for original articles should be sent to the Editor, The Journal of the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Material for book reviews should be sent to the Editor, The Journal of the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Material for notices of meetings should be sent to the Editor, The Journal of the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Material for notices of deaths should be sent to the Editor, The Journal of the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Material for notices of births should be sent to the Editor, The Journal of the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Material for notices of marriages should be sent to the Editor, The Journal of the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Material for notices of funerals should be sent to the Editor, The Journal of the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Material for notices of obituaries should be sent to the Editor, The Journal of the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Material for notices of eulogies should be sent to the Editor, The Journal of the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Material for notices of addresses should be sent to the Editor, The Journal of the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Material for notices of lectures should be sent to the Editor, The Journal of the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Material for notices of reports should be sent to the Editor, The Journal of the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

supérieure à 70° un trouble bien net et caractéristique de l'apparition d'une 2° phase liquide , par repos les 2 phases ne se séparent pas . On est en présence d'une émulsion où la phase continue est la phase diluée et la phase discontinue la phase coacervée. Plusieurs artifices furent utilisés pour tâcher d'éviter cette émulsion. On a fait varier la température de l'opération de 70° à 80°, ou bien la concentration initiale de 1 à 5 % . Seule l'utilisation d'une solution aqueuse à 3 ou 5 % de BrK comme précipitant a permis d'obtenir la séparation nette et rapide des 2 phases. TAYLOR avait déjà rencontré ces difficultés dans le cas de la polyhexaméthylène adipamide qui pourtant a une densité supérieure à la polyundécanamide . Il préconise l'emploi d'une solution à 0,5 % d'un électrolyte (CLK).

En outre , TAYLOR , dès sa première précipitation a obtenu deux phases contenant approximativement la même masse de polymère. Chacune de ces 2 phases a été ensuite fractionnée séparément par la méthode normale de précipitation.

Cette première précipitation est en effet délicate , car si on dépasse légèrement le point de trouble , on retrouve tout le polymère dans la phase inférieure.

Le tableau suivant relate l'opération faite sur la polyundécanamide . On a retiré du système la phase supérieure après repos des deux phases , c'est à dire que l'on a opéré par extraction . On voit combien il est difficile d'obtenir des fractions par ce procédé où pourtant un équilibre entre phases liquides renfermant chacune de la substance a été incontestablement obtenu.

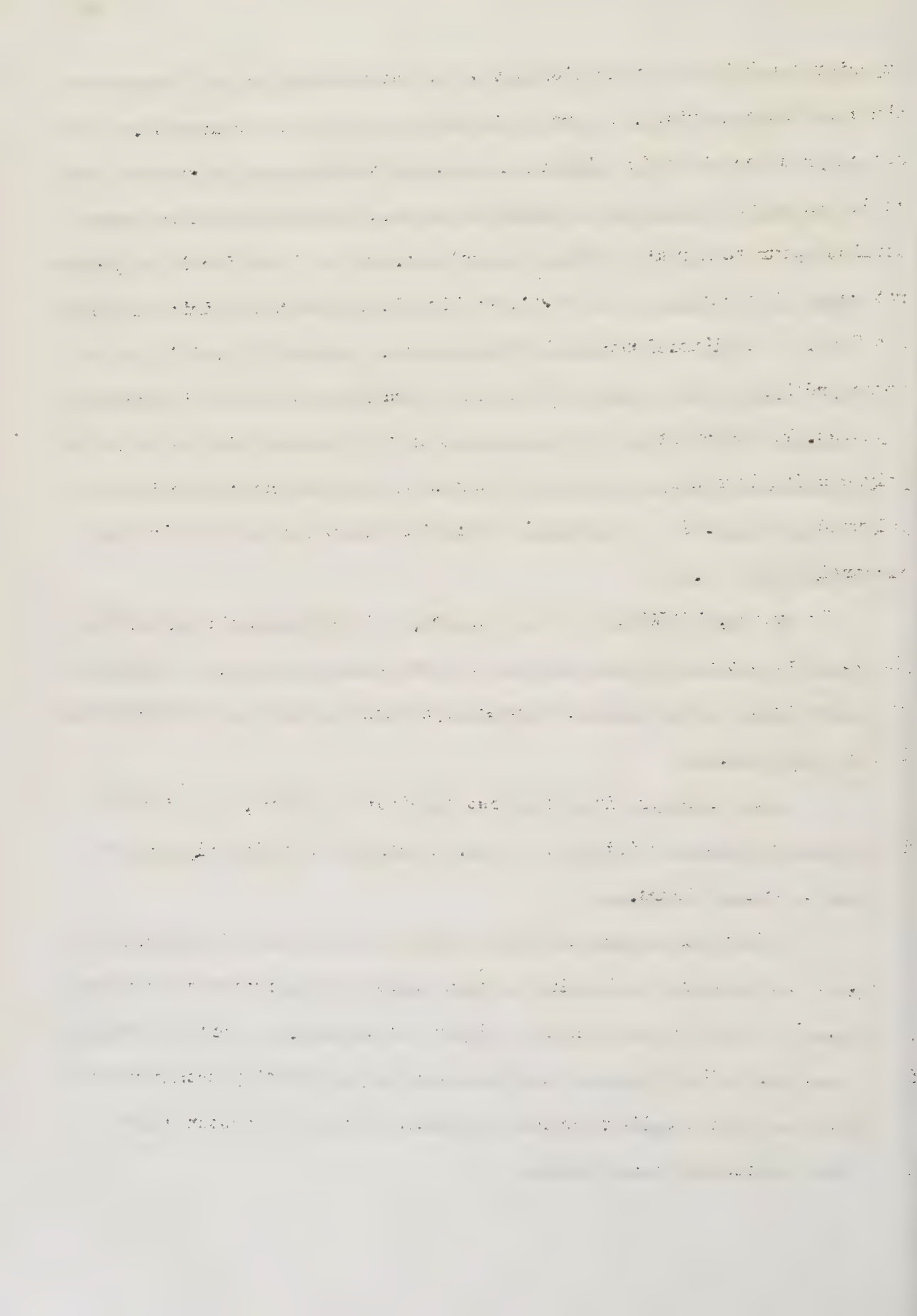


TABLEAU N° 10

N° de la fract.	Phenol g	Température	Eau	Titre de l'eau en % BrK	Température thermostat	Poids	Z ₇
1	88	85°	38	3 %	71°	0,379	0,08
2	10	95°	8	3 %	71°	0,061	0,06
3	20	95°	13	3 %	71°	0,008	0,05
4	20	95°	13	3 %	71°	0,038	?
5	25	95°	12	3 %	71°	0,082	
6	25	90°	15	3 %	71°	0,014	
7	30	90°	15	5 %	72°	0,026	
8	0	72°	5	5 %	72°	0,007	
9	0	72°	5	5 %	72°	0,005	

Remarque - La somme totale des 9 fractions isolées par cette opération ne représente que 7,5 % de la masse totale de substance fractionnée.

Il ressort de cet essai que la presque totalité du polymère est précipitée dans la phase inférieure coacervée . La masse de substance dissoute dans la phase supérieure devient si faible qu'on ne peut plus en faire une mesure de Z₇ .

On a alors cherché un autre système solvant - non solvant . Conservant le phenol comme solvant , on a remarqué que dans presque tous les cas on peut ajouter à une certaine température supérieure aux demixtions existant souvent entre le phenol et d'autres liquides, une certaine quantité de liquide sans qu'il ne se passe rien. On peut

par exemple diluer 1 à 2 fois une solution de polymère à 3 % dans le phénol par du toluène sans obtenir à 60° de précipitation. Si on ajoute encore du toluène, ou si on fait décroître la température, il y a précipitation brusque de tout le polymère à l'état solide.

On a essayé toute une série de précipitants qui tous donnent cette précipitation brusque de la substance dissoute, quelle que soit la température employée. On trouvera cette liste au chapitre expérimental.

On a remarqué cependant que la ligroïne (P.E._{12 mm.} 60°-70°) a donné le trouble caractéristique de l'apparition d'une 2^e phase liquide mais on n'a pas obtenu de séparation.

Le cyclohexane et la décàline ont donné après trouble et repos deux phases liquides bien distinctes présentant tout à fait l'aspect d'un équilibre de fractionnement. Il est intéressant de remarquer que, toujours avec une solution phénolique, le benzène précipite toute la substance dissoute à l'état solide, alors que le cyclohexane donne 2 phases liquides. De même la tétraline, qui possède encore un noyau benzénique, précipite toute la substance à l'état solide, alors que la décàline entièrement saturée donne cet équilibre entre phases liquides.

On a donc étudié avec beaucoup de précision les systèmes phénol-cyclohexane et phénol-décàline (voir chapitre exp.) On peut en résumer les résultats de la manière suivante :

- 1^{re}- Existence incontestable d'un équilibre entre 2 phases liquides,
- 2^{re}- Les 2 phases renferment toujours de la substance dissoute.
- 3^{re}- Il existe toujours une différence de Z_{17} , donc de poids moléculaire entre les substances isolées dans chacune des 2 phases.

Les 2 systèmes ainsi définis devraient donc être capable de fournir la possibilité de fractionnement . Cependant on remarque que la différence entre les poids moléculaires des fractions isolées est très faible , et que ses poids moléculaires sont peu différents de celui de la substance non fractionnée.

Si l'on utilisait ces résultats pour étudier la polydispersité de la polyundécanamide ainsi fractionnée on obtiendrait des courbes de répartition se rapprochant de celles proposées par KORCHAC exprimant une homogénéité presque totale du produit , en désaccord formel avec le mode de condensation prévu par P. FLORY .

On sait cependant que la validité de cette dernière théorie a été vérifiée par TAYLOR dans le cas de la polyhexaméthylène adipamide.

Il faut donc en conclure un échec du processus de fractionnement. On peut supposer que la solubilité des molécules en présence dans ce polyamide , n'est pas proportionnelle au poids moléculaire de ces molécules , à savoir que l'hypothèse $E = P \cdot \xi$, vérifiée dans de nombreux cas , n'est pas valable ici.

Cette étude de fractionnement n'a pas été poursuivie .

.....

2. The second part of the document focuses on the financial aspects of the organization. It provides a detailed overview of the budget, including the projected income and expenses for the upcoming year. This section also discusses the various financial risks and how they are being managed to ensure the organization's financial stability.

3. The third part of the document addresses the operational aspects of the organization. It describes the various processes and procedures that are in place to ensure the efficient and effective delivery of services. This section also discusses the various challenges that the organization is facing and how they are being addressed.

4. The fourth part of the document discusses the human resources aspect of the organization. It provides a detailed overview of the current staff levels and the various roles and responsibilities of the staff. This section also discusses the various training and development programs that are in place to ensure that the staff is equipped with the necessary skills and knowledge to perform their duties effectively.

5. The fifth part of the document discusses the legal and regulatory aspects of the organization. It provides a detailed overview of the various laws and regulations that the organization is subject to and how they are being complied with. This section also discusses the various legal risks and how they are being managed to ensure the organization's legal compliance.

6. The sixth part of the document discusses the environmental and social aspects of the organization. It provides a detailed overview of the various environmental and social issues that the organization is facing and how they are being addressed. This section also discusses the various initiatives that are in place to promote sustainability and social responsibility.

7. The seventh part of the document discusses the overall performance of the organization. It provides a detailed overview of the various key performance indicators (KPIs) that are being used to measure the organization's performance. This section also discusses the various strategies that are in place to improve the organization's performance and achieve its long-term goals.

C - POLYESTER - AMIDE

Bien que les réactions d'amidation et d'esterification soient différentes, il est concevable que si l'on mélange un aminoacide et un ω -hydroxyacide, il puisse se produire une condensation entre des molécules des 2 acides pour donner un polyester-amide comprenant dans sa chaîne des groupements ester et amide (1)



où $R = (CH_2)_{10}$

On a polycondensé en phase fondue, sous atmosphère d'azote des proportions différentes d'acides amino - 11 undécylique et hydroxy-11 undécylique. Le tableau suivant en résume les conditions.

TABEAU N° 11

Produits	Proportions en moles % des différents acides	Température	Durée de Condensation
E.A. 1	50 % amino/ 50 % hydroxy	120° - 160°	48 h.
E.A. 2	70 % amino/ 30 % hydroxy	180° - 190°	48 h.
E.A. 3	30 % amino/ 70 % hydroxy	120° - 180°	72 h.

Grâce au tableau de la solubilité suivant on peut se faire une idée de la structure des chaînes obtenues.

The first part of the report deals with the general situation of the country and the progress of the work. It is followed by a detailed account of the various projects and the results obtained. The report concludes with a summary of the work done and the conclusions reached.

The second part of the report deals with the results of the various projects. It is followed by a detailed account of the various projects and the results obtained. The report concludes with a summary of the work done and the conclusions reached.

.....

D - PRODUITS OBTENUS - PROPRIETES

P o l y e s t e r

Les polyundécanoates obtenus par refroidissement de la masse réactionnelle sont des produits très durs , cornés , cassants et translucides . Après dissolution et précipitation dans un excès de non solvant , on obtient un énorme volume filamenteux très blanc . Cet état filamenteux s'obtient dès que Z_n est supérieur à 0,05

Point de fusion.-

Les points de fusion des polyundécanoates , déterminés à l'aide d'un bloc Maquenne ne sont pas nets - Seules les fractions de poids moléculaires relativement bas ($Z_n \leq 0,1$) présentent un point de fusion net à 85° . Toutefois un point de ramollissement est à remarquer vers 80° .

Les hautes fractions se décomposent sans fondre vers 150° dans l'air . Le point de ramollissement apparait vers 90° .

Solubilité .- Les polyundécanoates sont :

Soluble dans Benzène - toluène - xylène , etc ...

solvant chlorés - chloroforme , etc...

Insolubles dans Alcools

Benzine - éther de pétrole - acétone.

Propriétés textiles.-

Il est impossible d'obtenir de véritables fils à partir de quantité de substance de l'ordre de 1 à 2 g. Toutefois on peut par fusion sur une masse métallique et étirage rapide à l'aide d'un agitateur de verre , obtenir des fibres très hétérogènes de quelques mètres de longueur.

Ces fibres se laissent étirer à froid de 2 à 3 fois leur longueur initiale.

Sur les meilleurs échantillons , on a procédé à une mesure de la résistance à la flexion (en Allemand Knickbruchfestigkeit).

Une fibre de viscose ordinaire de quelques deniers employée comme comparaison casse après 200 flexions alors que les fibres des hautes fractions (obtenues difficilement par étirage à chaud de la masse additionnée de quelques gouttes de solvant) ne cassent pas avant 100.000 flexions.

Sans attacher beaucoup de valeur quantitative à ces mesures, on peut cependant souligner la valeur textile certaine de ces polyesters. Une véritable étude demande des masses de substance qu'on ne peut pas obtenir au laboratoire.

Une autre remarque intéressante a été faite . Les fibres que l'on peut obtenir sur les fractions les plus basses , cassent très rapidement . Cependant une addition d'une petite quantité (3 à 5%) d'une haute fraction (par dissolution commune) fournit un produit donnant des fibres dont cette résistance à la flexion est aussitôt améliorée dans des proportions énormes.

P o l y a m i d e

L'undécanamide fondue et refroidie se présente sous l'aspect d'une masse cornée , légèrement colorée en jaune , extrêmement dure. Précipitée à partir d'une solution phénolique dans l'eau bouillante on obtient un produit blanc extrêmement filamenteux - Point de fusion 180°

Propriétés et solubilités.-

[illegible]

Ce produit étant livré par l'industrie , ses propriétés n'ont pas été étudiées.

Polyester - amide

Les différences de solubilité ont déjà été citées au chapitre précédent.

Points de fusion.-

Ils sont variables en fonction de la composition initiale .
Cette variation est à peu près linéaire.

TABIEAU N° 13

<u>Produits</u>	<u>Points de ramolissement</u>	<u>Point de Fusion</u>
E.A. 1	90°	120°
E.A. 2	118°	150° - 160°
E.A. 3	70°	100°

[illegible]
$$x_0^2 + x_1^2 + \dots + x_{n-1}^2 = 1$$

7

[illegible]

Figure 1. The effect of the concentration of the *Agrobacterium* suspension on the transformation efficiency of *Agrobacterium* strains.

Figure 1. The effect of the concentration of the *Agrobacterium* suspension on the transformation efficiency of *Agrobacterium* strains.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

.....

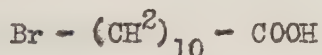
I) - P O L Y E S T E R

PREPARATION DU MONOMERE - Acide ~~hydroxy~~undécyléniq~~ue~~

P r i n c i p e - La matière première est l'acide undécylénique



qui est bromhydraté en position (3) pour donner l'acide bromo - undécyléniq~~ue~~ .

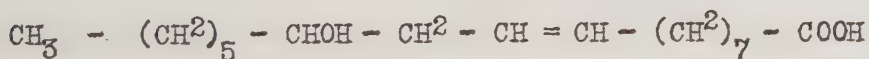


On remplace ensuite le Brome par un groupement -OH . On obtient



Acide undécylénique .

Cet acide provient de la décomposition par la chaleur de l'acide ricinoléique de l'huile de ricin qui donne l'acétylène et l'acide undécylénique .



Purification de l'acide undécylénique (20)

Une purification par distillation ne suffit pas . On doit procéder à une cristallisation dans un solvant approprié. L'éther de pétrole ou une fraction légèrement supérieure (Point d'ébullition = 80°) sont de bons solvants . Cependant on a trouvé qu'une première

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

RESEARCH REPORT

ON THE THEORY OF THE

ATOMIC SPECTRA

BY

JOHN D. COLEMAN

AND

ROBERT H. FODOR

1955

PHYSICS DEPARTMENT, UNIVERSITY OF CHICAGO

CHICAGO, ILLINOIS

RESEARCH REPORT

PHYSICS DEPARTMENT

UNIVERSITY OF CHICAGO

CHICAGO, ILLINOIS

1955

PHYSICS DEPARTMENT

UNIVERSITY OF CHICAGO

oristallisation peut être faite dans un mélange méthanol-eau (50 % + 50 %). Par refroidissement lent d'une solution saturée à chaud on obtient des cristaux que l'on peut essorer et qui , après séchage , peuvent être recristallisés dans l'éther de pétrole . On a soin de débarrasser la solution dans l'éther de pétrole du méthanol qui peut y rester en agitant la solution avec $\text{Cl}^2 \text{Ca}$.

Le point de fusion de l'acide ainsi obtenu est compris entre $23^{\circ},5$ et 24° .

Le rendement de cette purification ne dépasse pas 45 % . On conserve cet acide au frigidaire afin d'en éviter une fusion préalable toujours désagréable.

Bromhydratation.-

D'après MARKOWNIKOFF , l'halogène d'un acide halogéné se fixe sur le carbone le plus substitué d'une double liaison, toutefois on doit opérer en l'absence d'oxygène et d'humidité.

KHARASCH a montré qu'on obtient un effet inverse en présence d'air et d'humidité ou de peroxyde.

On a donc opéré de cette manière en ayant soin de remplir l'appareil d'air et en ajoutant 1 à 2 gouttes d'eau dans le circuit d'acide bromhydrique .

O p é r a t i o n - L'appareil générateur de BrH est monté de la manière suivante :

1°- Une boule à brome d'où tombe goutte à goutte le brome sur un excès de naphthalène en paillettes

2°- Un appareil efficace destiné à arrêter le Brome
à savoir -

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

1155 EAST 58TH STREET

CHICAGO, ILLINOIS 60637

TEL: 773-936-3700

FAX: 773-936-3701

WWW.PHYSICS.UCHICAGO.EDU

ADMISSIONS OFFICE

1155 EAST 58TH STREET

CHICAGO, ILLINOIS 60637

TEL: 773-936-3700

FAX: 773-936-3701

WWW.PHYSICS.UCHICAGO.EDU

ADMISSIONS OFFICE

1155 EAST 58TH STREET

CHICAGO, ILLINOIS 60637

TEL: 773-936-3700

FAX: 773-936-3701

WWW.PHYSICS.UCHICAGO.EDU

ADMISSIONS OFFICE

1155 EAST 58TH STREET

CHICAGO, ILLINOIS 60637

TEL: 773-936-3700

- flacon à tetraline chaude (80°)
- flacon à tetraline froide
- tube en U à phosphore rouge humide

3°- Un flacon réactionnel où le gaz BrH barbote dans la solution d'acide undécylénique dans l'éther de pétrole , le tout refroidi à 0°.

R e m a r q u e - Pour le bon fonctionnement de l'appareil
.....
il est utile

- 1°- de n'employer que des rodages de verre
- 2°- d'employer un grand excès de naphthaline
- 3°- d'éviter les surpressions dans les flacons laveurs.

L'opération dure 2 à 3 heures pour 100 g. d'acide undécylénique .
La solution dans l'éther de pétrole primitivement incolore , se colore légèrement en jaune et l'acide bromé précipite .

Après refroidissement intense (-10°) onessore sur Büchner et recristallise une fois dans l'éther de pétrole . On obtient un produit bien blanc (P.F.45°) Plusieurs opérations successives sont effectuées jusqu'à obtention de 2 à 300 g. d'acide bromé.

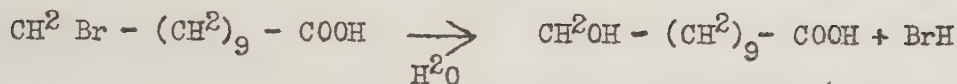
Purification de l'acide bromo-11 undécylique .

Une série de cristallisation dans l'éther de pétrole est faite jusqu'à obtention du point de fusion théorique 50° . Pour 100 g.d'acide impur on emploie 400 g. d'éther de pétrole.

Le rendement de l'opération de bromhydratation à partir de l'acide undécylénique pur est de 48 %.

Saponification (2I)

On effectue la réaction



On doit passer par le sel de sodium de l'acide-alcool.

On traite par un excès de soude (30 %) pendant 5 heures à reflux.

Par refroidissement, le sel de sodium de l'hydroxyacide précipite.

La pâte blanche obtenue est neutralisée par $\text{SO}^4 \text{H}^2$ 30 % jusqu'à légère acidité. Il se sépare une couche huileuse, qui, refroidie, précipite. Cet acide impur a un point de fusion $\text{PF} = 57^\circ$

Purification de l'acide oxy undécylique .-

Le benzène dissout, entre 40° et 45° , à peu près 10 à 15 % d'acidehydroxyundécylique. Cependant un chauffage trop élevé (supérieur à 45°) risque déjà de provoquer une polycondensation partielle surtout si la solution est anhydre.

Après 3 cristallisations dans le benzène, on obtient un produit dont le point de fusion $\text{P.F.} = 66^\circ$.

Le Rendement à partir de l'acide bromé pur est de 64 %.

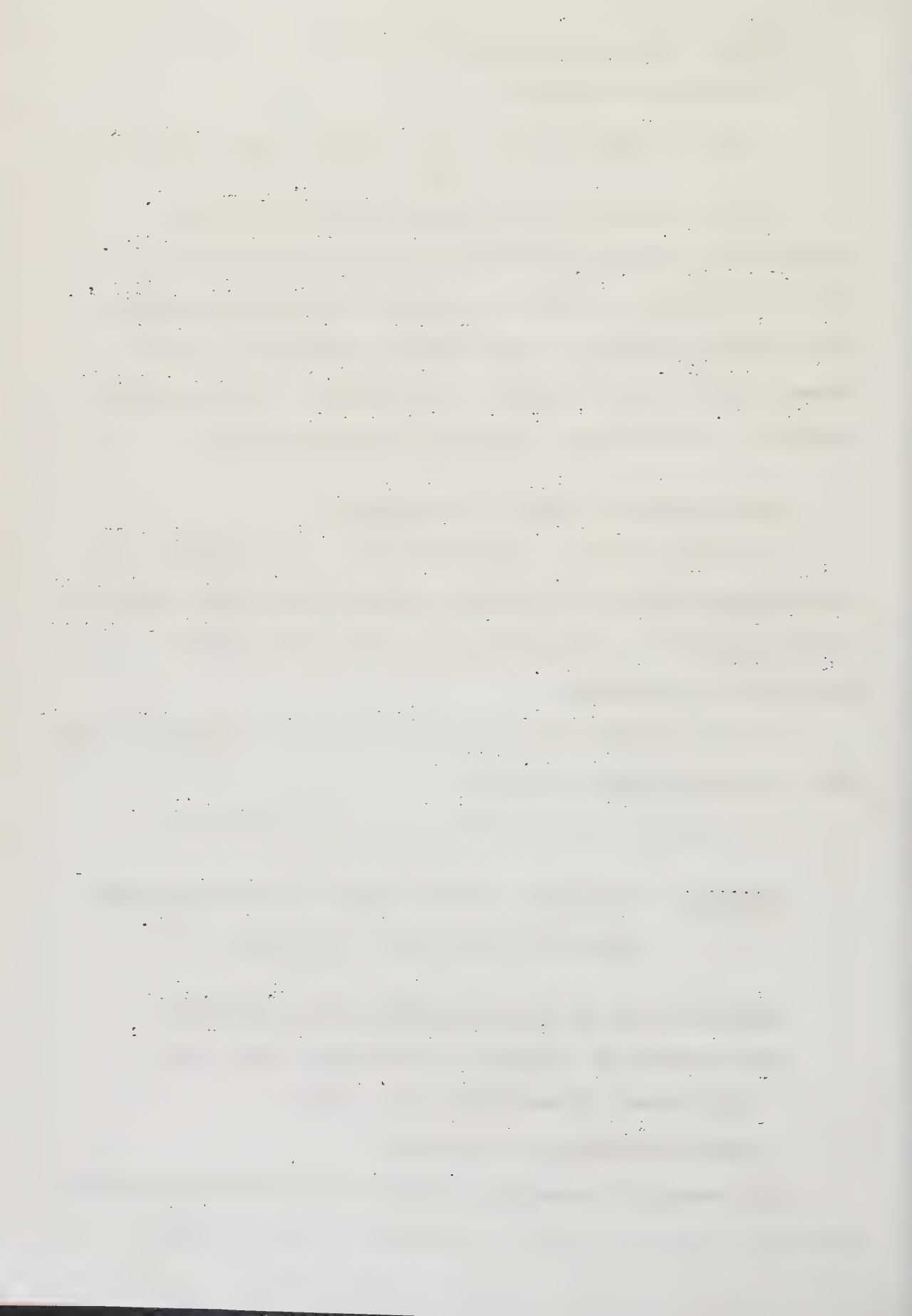
Remarque - Les points de fusion cités dans les travaux antérieurs (22) sont compris entre $65^\circ 5$ et 70° .

Vérification de la pureté de l'acide hydroxyundécylique

Les impuretés que l'on peut théoriquement trouver sont :

- acide bromé - 10 undécylique $\text{P.F.} = 50^\circ$
- dimère ou polycondensat supérieur

On a remarqué d'autre part, que si on laissait refroidir très lentement (10 heures) de 42° à 6° une solution saturée d'acide



hydroxyundécylique (dans le benzène) il se dépose deux sortes de cristaux bien distincts.

- des aiguilles longues et très fines
- des gros prismes

On ne peut cependant pas trouver des points de fusion différents sur ces espèces.

S'il existe d'autre part, de l'acide bromé - 10 undécylique comme impureté, dans l'acide préparé précédemment, provenant de la bromhydratation en position 10 de l'acide undécylénique, par cristallisation très poussée dans un solvant très pur, on doit mettre cette impureté en évidence.

Une telle opération a été faite sur 10 g. de produit à l'aide de benzène extra pur - Elle est résumée dans le tableau suivant :

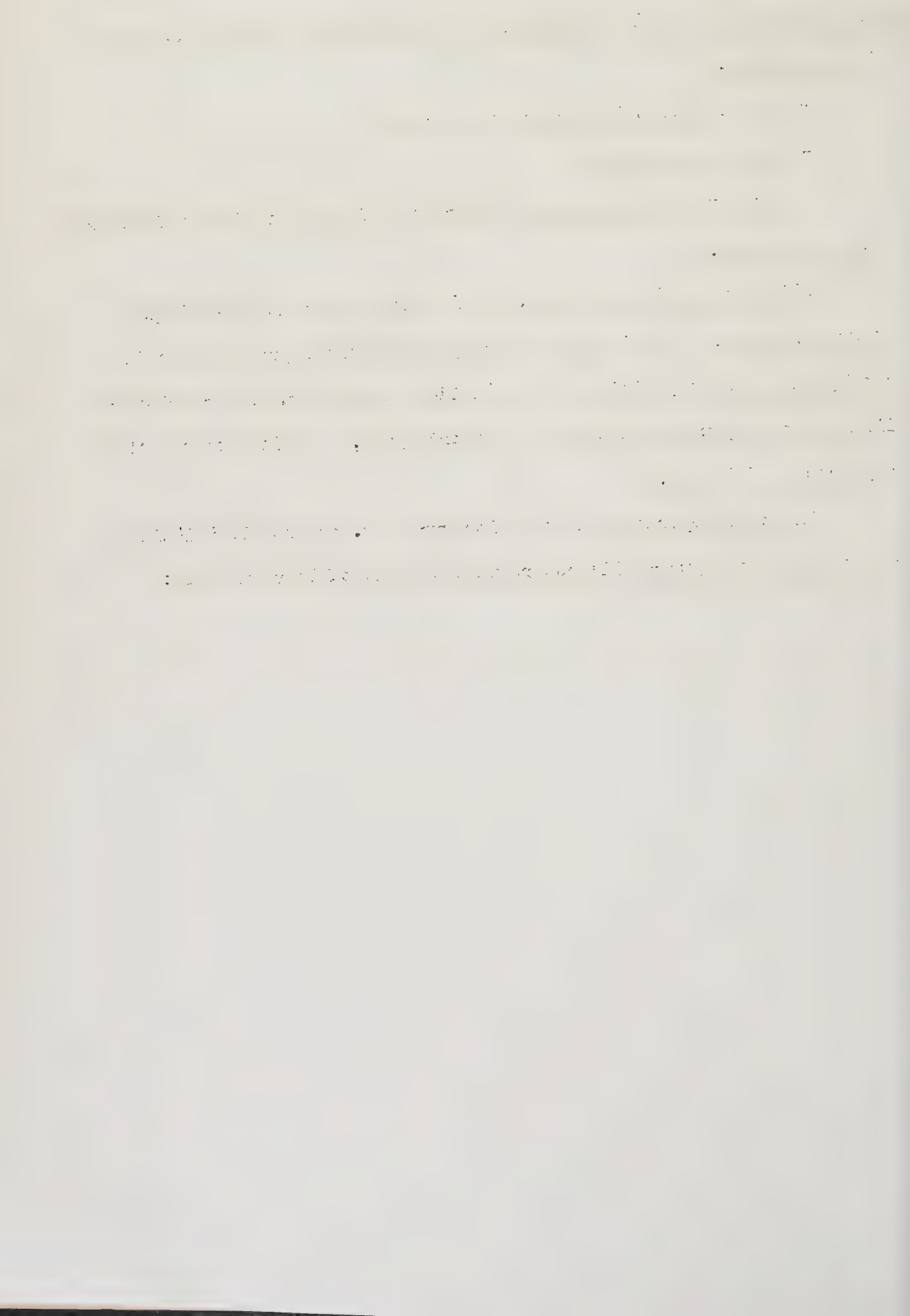
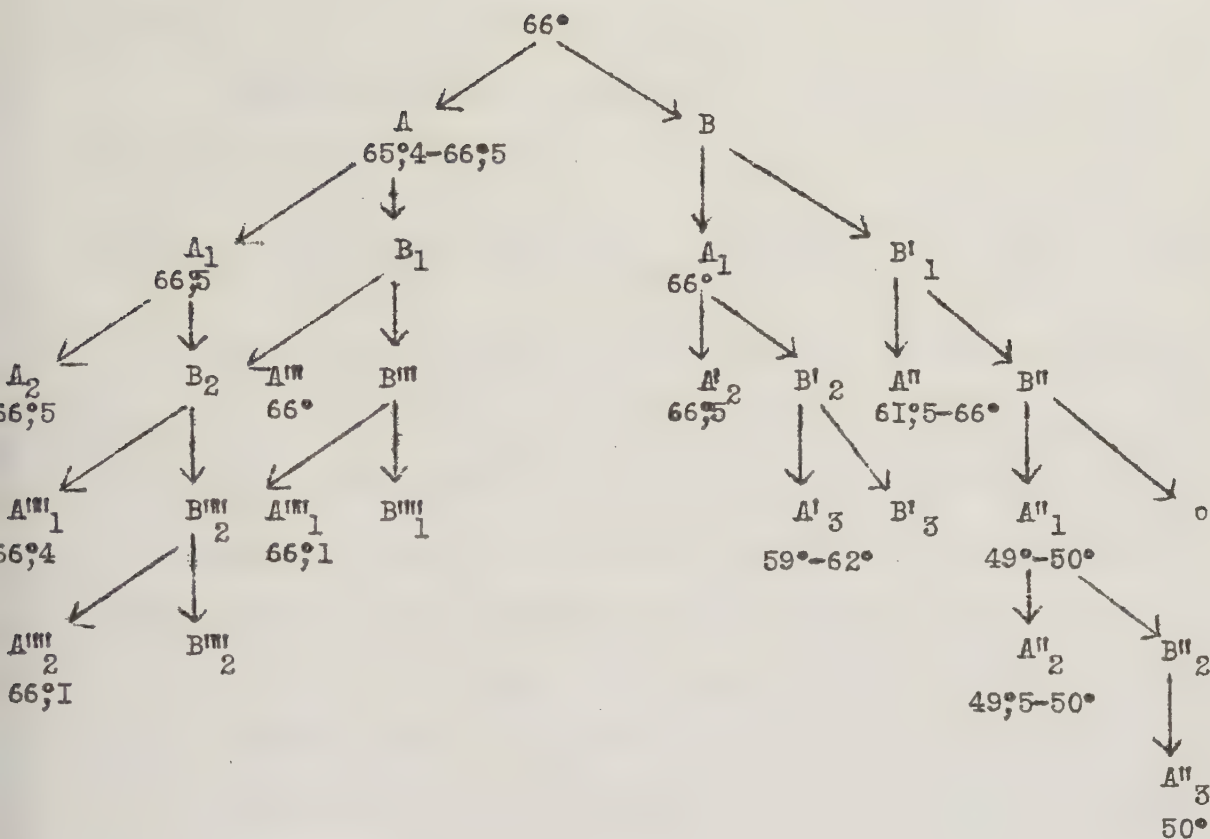


TABLEAU N° 14

Produits	dissout dans Cm ³ C ⁶ H ⁶	à une température	refroidi dominant à les produits	Eaux mères
initial 10g.	170	45°	35°	A B
A	70	45°	35°	A ₁ B ₁
A ₁	60	44°	33°	A ₂ B ₂
B		45°	7°	A' ₁ B' ₁
B' ₁	évaporé jusqu'à 50		7°	A'' B''
A' ₁	110	43°5	37°	A' ₂ B' ₂
B''	évaporé à sec			A'' ₁
A'' ₁	10	40°	7°	A'' ₂ B'' ₂
B'' ₂	évaporé à sec			A'' ₃
B' ₂		40°	7°	A' ₃ B' ₃
B ₁		45°	33°	A''' B'''
B'''		40°	7°	A''' ₁ B''' ₁
B ₂		47°	27°	A''' ₁ B''' ₁
B''' ₁		45°	7°	A''' ₂ B''' ₂

Produit Initial



Remarque - Les points de fusion sont déterminés dans un tube de Thiele.

On voit apparaitre par cette opération les deux points de fusion extrêmes des produits en présence

$$A_2 = 66^{\circ}5$$

$$A''_3 = 50^{\circ}$$

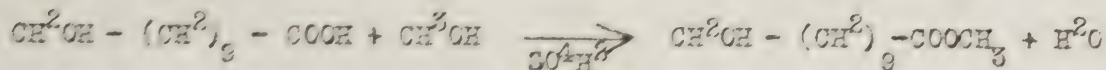
L'acidehydroxy-10,undécylique a en effet un point de fusion de 50° .

10 g. de cet acide incomplètement purifié ont été conservés pour être polycondensés (Opération U01)

Suite de la purification

L'hydroxyacide obtenu précédemment est donc impur. Une autre opération de purification est entreprise.

Estérification. On estérifie alors la fonction acide, afin d'obtenir un ester distillable.



Cette estérification se fait à froid en présence de quelques centimètres cubes de SO^4H^2 concentré. On abandonne 8 jours 100 g d'acide ^{brut} hydroxy 11 undécylique dissous dans un litre de CH_3OH . Après cette opération on filtre la solution, on lave à l'eau, extrait à l'éther, lave la couche étherée à l'eau alcaline (CO_3Na^2), sèche sur SO^4Na^2 anhydre, chasse l'éther sous 760 mm de mercure puis sous 12 mm. On distille enfin cet ester sous 3 mm.

On distille 3 fois en ne conservant que la fraction distillant dans un intervalle de 1° environ.

Point d'ébullition 155° - 156° sous 3mm. (sans correction)

Le rendement de cette distillation est de 78 %.

Saponification - On saponifie cet ester obtenu, à reflux, à l'aide d'une solution de NaOH 10 %, en solution dans CH^3OH . On chasse ensuite complètement le méthanol sous vide et acidifie avec SO^4H^2 30%. On extrait à l'éther. Le produit obtenu a un point de fusion après une cristallisation dans le benzène.

P F = 66°5

Le rendement de cette opération est de 70 %.

The first part of the paper discusses the importance of the study of the history of the United States. It is argued that a knowledge of the past is essential for a full understanding of the present. The author then proceeds to discuss the various factors which have shaped the development of the United States, including the influence of the British, the Spanish, and the French. The paper concludes by emphasizing the need for a more comprehensive study of the history of the United States.

The second part of the paper discusses the importance of the study of the history of the United States. It is argued that a knowledge of the past is essential for a full understanding of the present. The author then proceeds to discuss the various factors which have shaped the development of the United States, including the influence of the British, the Spanish, and the French. The paper concludes by emphasizing the need for a more comprehensive study of the history of the United States.

The third part of the paper discusses the importance of the study of the history of the United States. It is argued that a knowledge of the past is essential for a full understanding of the present. The author then proceeds to discuss the various factors which have shaped the development of the United States, including the influence of the British, the Spanish, and the French. The paper concludes by emphasizing the need for a more comprehensive study of the history of the United States.

Rendements généraux.-

Acide undécylénique pur $\longrightarrow$ Acide bromo - undécylique

R = 48 %

Acide bromo- undécylique $\longrightarrow$ Acidehydroxyundécylique pur

R¹ = 44 %

Acide undécylénique pur $\longrightarrow$ Acidehydroxyundécylique pur

R² = 21 %

C O N D E N S A T I O N

La polycondensation de l'acide hydroxy-11 undécylique s'effectue en phase fondue à l'aide de l'appareil suivant :

- un vase à réaction dans lequel est placée la substance (diamètre intérieur 4 cm- hauteur 10 cm) chauffé au bain d'huile ou de métal à une température constante voulue.

- un tube capillaire relativement solide plongeant à 1 mm. du fond du vase à réaction , par lequel arrive un courant d'azote pur et sec.

- La courte colonne surmontant le vase à réaction (ajustage par rodage) comporte une canalisation latérale qui comporte successivement

- un ballon piège à vapeur d'eau (P₂O₅)

- un piège à mercure (neige carbonique + acétone)

- un manomètre

- une pompe à diffusion de vapeur de mercure fonctionnant avec un jeu de deux pompes à huile servant à établir un vide prélimi-

[illegible]

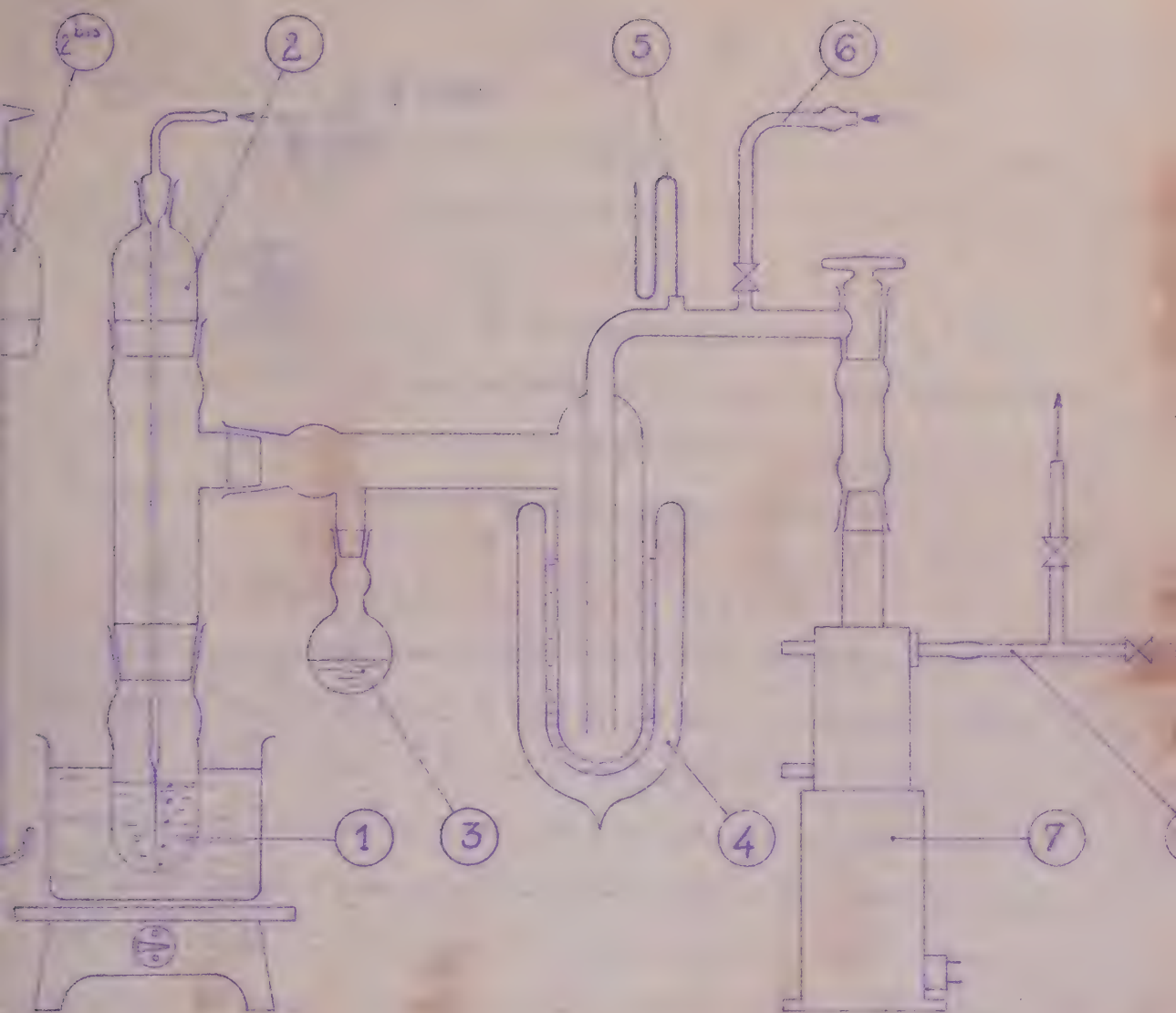


Schéma de l'appareil à polycondensation

① Réceptacle réactionnel

② Montage avec capillaire

③ Montage avec agitation

④ Piège à vapeur d'eau (P_2O_5)

⑤ Piège à vapeur de Hg

⑥ Manomètre

⑦ Arrivée d'azote pour "casser" le vide

⑦ Pompe à vapeur de Hg

⑧ Vers pompe à huile et trompe
eau.

naire de 2 à 4 mm. de mercure.

- une pompe à eau peut également être branchée sur le circuit, reliée à un manomètre mesurant les pressions depuis la pression atmosphérique.

- L'appareil comporte une arrivée d'azote qui sert à "casser" le vide dans l'appareil sous atmosphère d'azote . On peut également grâce à cette arrivée d'azote remplir l'appareil de ce gaz au début de l'opération par évacuation et remplissage successifs.

O p é r a t i o n

La substance étant placée dans un vase réactionnel et l'appareil étant rempli d'azote, on chauffe jusqu'à la température voulue. Dès fusion du monomère il se produit un rapide départ d'eau qui se condense dans l'appareil. On ne peut pas appliquer le vide aussitôt car il se produirait une ébullition turbulente accompagnée de mousses qui entraîneraient le monomère dans l'appareil. De ce fait, on a reconnu l'avantage d'établir le vide progressivement, ceci afin de permettre au début de l'opération une précondensation avec départ de la plus grande partie de l'eau . Ceci sans ébullition gênante.

Au bout de quelque temps le capillaire est bouché , car la masse devient très visqueuse . Dans l'opération U06 on a remplacé ce capillaire par un agitateur qui permet d'homogénéiser la masse en cours de réaction.

Le tableau suivant indique de quelle manière a été établi le vide au cours des diverses opérations.

TABLEAU N° 15

Produits	UO ₁	UO ₂	UO ₃	UO ₄	UO ₆
1° jour	700 m/m	600	760	700	760-800
2° "	300	600-400	500	600-500	12-3
3° "	45-12	100-12	250-12	300-12	10 ⁻³
4° "	2-10 ⁻³	2-10 ⁻³	2	2-10 ⁻³	10 ⁻³
5° "	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	
6° "	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	
7° "	10 ⁻³	10 ⁻³		10 ⁻³	
Nombre total d'heures	170 h.	165 h.	144 h.	165 h.	96 h.

Le tableau des conditions de température a été donné au chapitre I (tableau N°1).

Après la condensation, la substance est dissoute dans le benzène à chaud (50 - 100 cm³), puis précipitée dans 1 à 2 litres de méthanol froid (0°). Cette opération est recommencée 2 fois pour éliminer le catalyseur soluble dans le méthanol.

F R A C T I O N N E M E N T

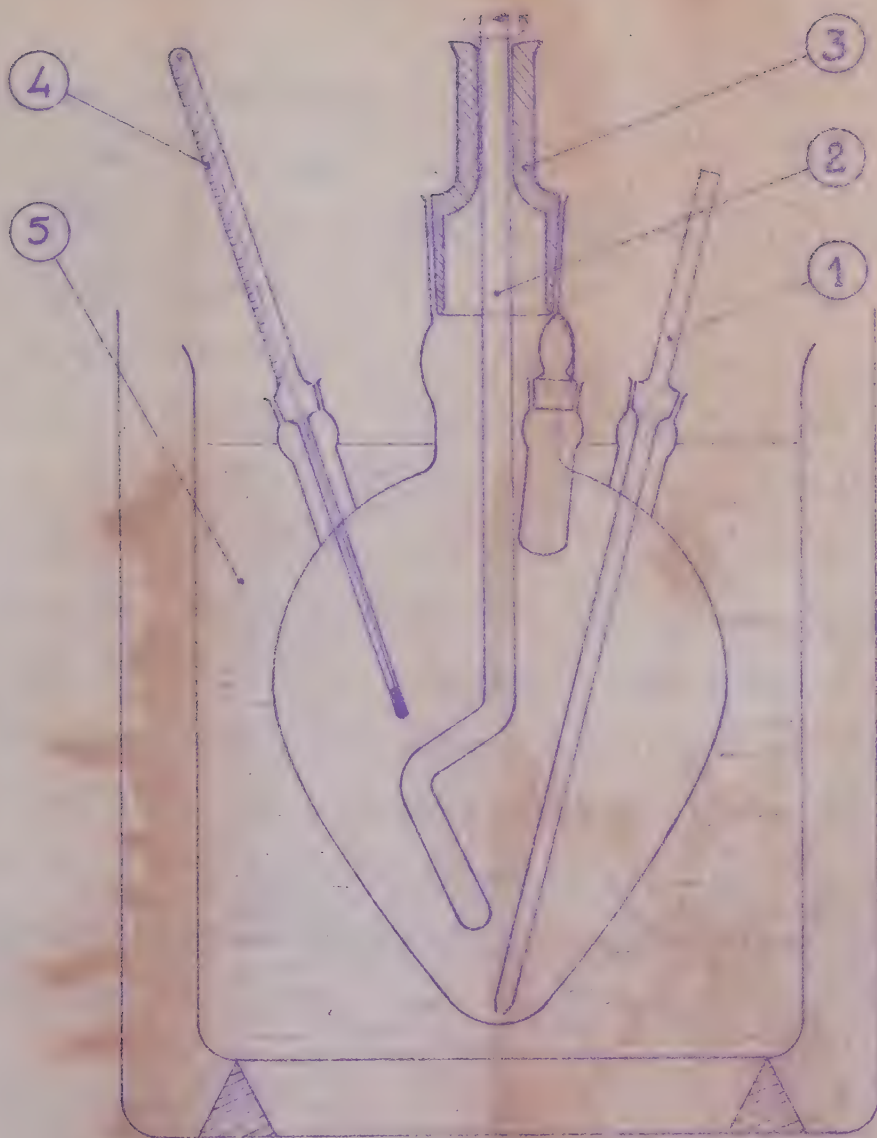
A p p a r e i l -

Il est constitué par un ballon d'un litre à fond pointu, muni de 3 tubulures latérales placées le plus près possible du col

Date		Description		Amount	
1911	Jan 1	Balance		100.00	
1911	Jan 15	Received from A. B. C.		50.00	
1911	Feb 1	Received from D. E. F.		25.00	
1911	Mar 1	Received from G. H. I.		75.00	
1911	Apr 1	Received from J. K. L.		100.00	
1911	May 1	Received from M. N. O.		150.00	
1911	Jun 1	Received from P. Q. R.		200.00	
1911	Jul 1	Received from S. T. U.		250.00	
1911	Aug 1	Received from V. W. X.		300.00	
1911	Sep 1	Received from Y. Z. A.		350.00	
1911	Oct 1	Received from B. C. D.		400.00	
1911	Nov 1	Received from E. F. G.		450.00	
1911	Dec 1	Received from H. I. J.		500.00	
1911	Dec 31	Total		2000.00	

The above is a statement of the account of the
year 1911, and is correct as far as the
amounts received are concerned. The balance
at the end of the year is \$500.00. The
total amount received during the year is
\$2000.00. The total amount paid during the
year is \$1500.00. The balance at the
beginning of the year is \$100.00.

This statement is correct as far as the
amounts received are concerned. The balance
at the end of the year is \$500.00. The
total amount received during the year is
\$2000.00. The total amount paid during the
year is \$1500.00. The balance at the
beginning of the year is \$100.00.



Appareil de Fractionnement

-) Siphon pour couche inférieure
-) Agitateur
-) Manchon étanche pour agitateur
-) Thermomètre
-) Thermostat

principal , ces tubulures peuvent recevoir :

- 1 thermomètre
- 1 tube fin qui plonge jusqu'au fond du ballon
- 1 bouchon

Le col principal du ballon , peut recevoir un agitateur rotatif qui est indispensable à l'homogénéisation de la masse de liquide . Le col principal du ballon , ainsi que les 3 tubulures latérales sont munis de rodages.

L'appareil est plongé complètement dans un thermostat rempli d'eau où l'on peut maintenir une température constante au 1/10 de degré . Ce thermostat est constitué par deux récipients cylindriques de verre, dont l'un de taille inférieure est plongé dans l'autre; un intervalle de 2 à 3 cm existe entre les parois de ces 2 récipients . Cela assure une assez bonne calorifugation , tout en laissant transparent l'appareil.

O p é r a t i o n -

I°- Fractionnement par précipitation-

La substance est dissoute dans la quantité de solvant nécessaire et on ajoute en agitant , le non solvant jusqu'à léger trouble. Lors de cette addition, la température du mélange décroît assez considérablement car le non solvant est froid. On attend donc que la température reprenne celle du thermostat et on ajoute alors goutte à goutte le non solvant jusqu'à trouble net . On bouche alors l'appareil et on cesse l'agitation . Une perte de liquide par évaporation entraîne une précipitation plus poussée , car le mélange azéotropique méthanol benzène bout sous la pression atmosphérique à 58° et il distille un

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

1961

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
1961

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
1961

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

LIBRARY

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
1961

mélange riche de 60 % de benzène pour 40 % de méthanol . Le mélange s'appauvrit donc en solvant.

Après un repos de 8 à 12 heures à température constante , il se dépose au fond de l'appareil la couche concentrée qui ne doit pas dépasser un volume de quelques centimètres cubes pour une couche supérieure de 600 à 800 cm³ . On siphonne la couche supérieure à l'aide d'un tube de verre . Cette couche supérieure sera fractionnée dans une autre opération et de la même manière. La couche inférieure , qui reste dans l'appareil est légèrement étendue avec du solvant et précipitée dans un grand excès de méthanol , séchée, pesée. Les substances dissoutes ou en suspension dans le non solvant de cette précipitation sont récupérées par évaporation à sec.

Il est malheureusement impossible de soutirer directement la couche inférieure qui est trop visqueuse.

Au bout de 6 à 7 opérations , le volume de liquide est trop grand et la concentration trop faible . On évapore donc sous vide la plupart du liquide . On redissout , à l'aide d'un peu de solvant et on peut alors continuer l'opération jusqu'à ce que la substance soit épuisée.

Le tableau suivant résume les conditions dans lesquelles a été fractionné le polyundecanoate UO_6 .

1. The first part of the report deals with the general situation of the country and the progress of the work during the year.

2. The second part of the report deals with the results of the work during the year and the progress of the work during the year.

3. The third part of the report deals with the results of the work during the year and the progress of the work during the year.

4. The fourth part of the report deals with the results of the work during the year and the progress of the work during the year.

5. The fifth part of the report deals with the results of the work during the year and the progress of the work during the year.

6. The sixth part of the report deals with the results of the work during the year and the progress of the work during the year.

7. The seventh part of the report deals with the results of the work during the year and the progress of the work during the year.

8. The eighth part of the report deals with the results of the work during the year and the progress of the work during the year.

9. The ninth part of the report deals with the results of the work during the year and the progress of the work during the year.

10. The tenth part of the report deals with the results of the work during the year and the progress of the work during the year.

11. The eleventh part of the report deals with the results of the work during the year and the progress of the work during the year.

12. The twelfth part of the report deals with the results of the work during the year and the progress of the work during the year.

TABLEAU N° 16

Fractionnement du polyester UO_6

Fraction	Benzène	Méthanol	Température	Poids de la fraction	Résidu	%
I	350 cm ³	316 cm ³	55° ± 0,1	0,220 g.	0,017 g.	3,13
2	20	20	"	0,294	0,017	4,12
3	20	22	"	0,540	0,024	7,45
4	25	37	"	0,730	0,024	9,98
5	30	40	"	0,562	0,035	7,90
6	30	45	"	0,961	0,012	12,82
7	30	40	"	0,765	0,057	10,85
8	30	70	"	1,264	0,050	17,39
9	éaporé 800 cm ³ + 100	60	"	0,110	0,019	1,71
10	20	50	"	0,500	0,021	6,89
11	30	200	"	0,664	0,032	9,21
12			"	0,414	0,233	8,55

Total..... 7,565 g.

Substance initiale.. 7,902

Perte 0,337 (4,2 %)

Pour calculer le % de chaque fraction , on ajoute à chaque fraction le poids du résidu trouvé dans le bain de précipitation et on calcule par rapport à la somme totale fraction + résidus .

R e m a r q u e.- Dans ce fractionnement UO_6 les fractions 8 et 9 ayant des poids moléculaires très proches , ont été rassemblées en une seule fraction . On a utilisé ces résultats au chapitre I .

2°- FRACTIONNEMENT PAR EXTRACTION

On opère comme précédemment mais la température à laquelle on atteint le point de trouble est supérieur à celle à laquelle on abandonne le système pour que les 2 phases se séparent.

Après séparation des phases on soutire la phase supérieure comme précédemment , mais c'est de cette phase qu'on récupère la substance dissoute par précipitation dans le méthanol en excès après une concentration sous vide . C'est la phase inférieure qui est diluée et fractionnée de nouveau.

TABIEAU N° 17

Polyester UO_1

Fraction	Benzène	Méthanol	Température de trouble	Température de repos	Poids Résidu	%
I	110 cm ³	81 cm ³	40°	35°	2,7 g. 0,09 g.	49
2	50	36	40°	35°	1,1 0,04	20
3	50	45	40°	35°	0,9 0,02	16
4	50	47	40°	35°	0,53 0,01	9,4
5					0,3 0,02	5,6

Total..... 5,71 g.
 Substance initiale 6
 Perte 0,29

1990

R e m a r q u e - Le produit UO_2 ayant un poids moléculaire extrêmement bas a pu être fractionné à température basse . Les résultats n'ont pas été utilisés pour établir des courbes de répartitions car la première fraction est beaucoup trop importante.

POLYESTER UO_2

Le produit a été fractionné d'une manière légèrement différente . Lors de la première précipitation la fraction N°2 isolée renfermait beaucoup trop de substances . On a donc fractionné séparément chaque fraction obtenue. Les tableaux ci-dessous résument les conditions de ce fractionnement.

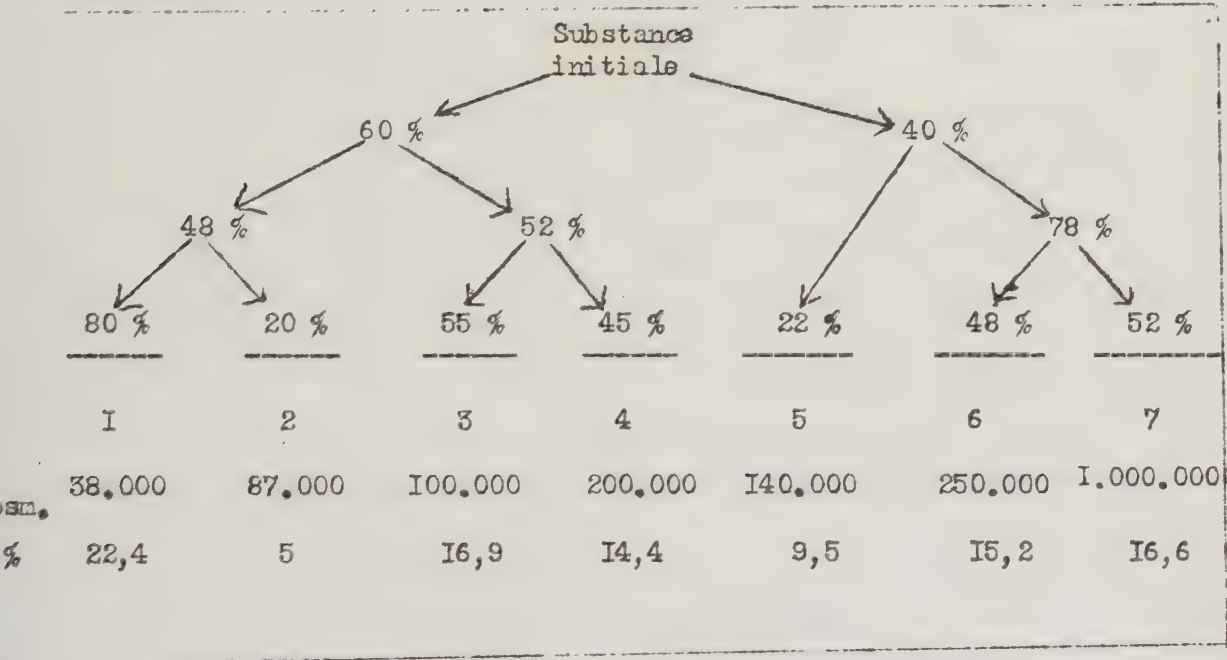
TABIEAU N° 18

fraction	Benzène	Méthanol	Temp. de		D.M.	Poids
			trouble	repos		
						g.
I		100 cm ³			74.000	1,044
	1 _a	150	58°	58°	66.000	2,2
		100			45.500	0,951
		150	58°	57°	58.000	2,928
	5	100			30.500	0,630
		410	55°-56°	54°5	45.300	7,807
II		100			41.000	0,91
	2 _a	100	58°	57°	34.500	2,172
		100			27.000	1,078
		150	58°	57°	25.500	4,371
	2	100			21.500	0,327
	3 _a	110	58°	57°	20.000	2,0
		100			15.000	1,485

Comme valeur comparative on a indiqué ici le D.M. à savoir le poids moléculaire déterminé par l'application directe de la formule de Staudinger.

Ce fractionnement peut en fait se résumer de la façon suivante :

TABIEAU N° 19



FRACTIONNEMENT DU POLYESTER UO_3

Fonctionnement très grossier.

TABIEAU N° 20

Fraction	Poids	D M
I	1,852 g.	6.900
2	0,274	15.000
3	0,289	34.000

FRACTIONNEMENT DU POLYESTER UO_4

TABLEAU N° 21

Fraction	Benzène	Méthanol	Température de trouble repos		Poids	Résidu	%
I	300 cm ³	325 cm ³	58°	55° 5	2,454 g.	0,024 g.	33,6
2	160	150	"	54° 5	0,916	0,117	14
3	150	147	"	55°	0,876	0,063	12,6
4	150	136	"	54°	0,656	0,022	9,2
5	150	139	"	54°	0,230	0,015	3,3
6	150	138	"	55° 5	0,484	0,017	6,8
7	150	134	"	58°	1,005	0,007	13,75
8					0,487	0,008	6,75

Total..... 7,374 g.

Substance initiale..... 7,583

Perte 0,209 (2,7 %)

MESURES DE VISCOSITE

Les mesures de viscosité d'une solution étant très rapides et d'une précision expérimentale assez grande, on s'adresse toujours à elles pour déterminer un paramètre à l'aide duquel on calcule le poids moléculaire de la substance dissoute.

On a constaté expérimentalement que pour les polyundécanoates la formule qui relie ce paramètre relatif à la viscosité, au poids moléculaire n'est pas linéaire et on a déjà précédemment donné une courbe expérimentale qui est utilisée pour calculer le poids moléculaire.

Cependant on peut toujours, à titre de comparaison pour une même série de produits, utiliser la valeur du poids moléculaire définie par Staudinger ($\overline{D.M.}$)

Formule de Staudinger (23)

Les grandeurs mesurées sont η : viscosité de la solution

η_0 : viscosité du solvant pur

On détermine alors $\eta_{rel.} = \frac{\eta}{\eta_0}$ viscosité relative

$$\eta_{rel.} - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{sp.} \text{ viscosité spécifique}$$

On définit encore l'indice de viscosité : Z_η comme le rapport de la viscosité spécifique à la concentration

$$Z_\eta = \frac{\eta_{sp.}}{c} \quad : c \text{ en gr. par litre}$$

Ces mesures sont effectuées dans un viscosimètre d'Ostwald qui compare le temps d'écoulement à travers un capillaire du solvant pur et de la solution.

Staudinger a posé comme formule

$$\eta = K''_{\text{aqu}} \cdot n$$

L'indice de viscosité est proportionnel au nombre n d'atomes qui constituent la chaîne, multipliée par une constante: K''_{aqu} .

Le poids moyen d'une maille de la chaîne se calcule à partir du poids moléculaire de la molécule de base divisé par le nombre d'atomes de la molécule, exceptés les ramifications et les subsistants.

Pour les polyundécanoates on obtient donc :

Poids moléculaire du monomère 202,1

Poids moléculaire de la molécule de base..... 184,1

On compte 12 maillons par molécule de base d'où

$$\frac{184,1}{12} = 15,33$$

Cette valeur est le poids moyen d'un maillon de la chaîne polycondensée d'où l'on tire le poids moléculaire

$$\overline{DM} = n \times 15,33 = \eta \cdot \frac{15,33}{K''_{\text{aqu}}}$$

Cette constante K''_{aqu} est déterminée préalablement sur des produits connus. Elle ne dépend que du solvant et on a pris comme valeurs (24)

$K''_{\text{aqu}} \rightarrow$ dans le benzène : $0,93 \cdot 10^{-4}$

$K''_{\text{aqu}} \rightarrow$ dans le chloroforme : $1,14 \cdot 10^{-4}$

Remarque - Pour n'avoir pas à faire de corrections pour des concentrations trop faibles ou trop fortes, il faut s'arranger pour que la viscosité spécifique ait une valeur comprise entre 0,05 et 0,15.

The first part of the paper is devoted to a discussion of the general principles of the theory of the structure of the atom. It is shown that the structure of the atom is determined by the laws of quantum mechanics, which are based on the principle of the uncertainty of the position and momentum of the particles. The second part of the paper is devoted to a discussion of the experimental results obtained in the study of the structure of the atom. It is shown that the experimental results are in good agreement with the theoretical predictions of quantum mechanics.

REFERENCES

1. A. Einstein, *Ann. d. Phys.*, **17**, 101 (1905).
2. M. Planck, *Verh. d. D. Phys. Ges.*, **21**, 209 (1900).
3. N. Bohr, *Ann. d. Phys.*, **2**, 620 (1925).
4. W. Heisenberg, *Z. f. Physik*, **41**, 86 (1927).
5. E. Schrödinger, *Sitzber. d. Preuss. Akad. d. Wiss.*, **235**, 297 (1926).

The third part of the paper is devoted to a discussion of the application of the theory of the structure of the atom to the study of the properties of matter. It is shown that the theory of the structure of the atom can be used to explain the properties of matter, such as the color of the spectrum of a substance, the heat capacity of a gas, and the electrical conductivity of a solid.

The fourth part of the paper is devoted to a discussion of the future development of the theory of the structure of the atom. It is shown that the theory of the structure of the atom is still in the early stages of development, and that many problems remain to be solved. It is hoped that the results of the present study will be of use to other workers in the field.

Toutes les mesures suivantes ont été faites à 20° dans des solutions benzéniques.

On a rassemblé dans les tableaux suivants les valeurs des poids moléculaires ($\overline{D M}$ et $\overline{M}$ osmotique) calculées à l'aide des mesures de viscosité. Les valeurs des autres fractions sont citées plus loin.

TABIEAU N° 22

Fractions ou produits	η_{sp}	η_{sp}	$\overline{D M}$	$\overline{M}_{osm. calculé}$
UO ₁ non fractionné	0,055	0,10	9.000	
UO ₂ non fractionné	0,274	0,27	45.300	
UO ₂ / 11	0,152	0,077	25.500	
UO ₂ / 1	0,35	0,177	58.000	
UO ₂ / 3a	0,12	0,055	20.000	
UO ₂ / 2a	0,21	0,105	34.500	
UO ₂ / 5	0,182	0,092	30.000	140.000
UO ₂ / 1	0,093	0,061	15.000	38.000
UO ₄ non fractionné	0,216	0,103	36.000	
UO ₄ / 1	0,11	0,056	18.000	52.000
UO ₄ / 3	0,197	0,099	32.500	140.000
UO ₄ / 5	0,231	0,157	38.200	180.000
UO ₄ / 6	0,276	0,135	45.500	250.000
UO ₄ / 8	0,473	0,12	78.000	1.000.000
UO ₁ / 1	0,036	0,09	5.900	
UO ₁ / 2	0,044	0,055	7.300	
UO ₁ / 3	0,053	0,059	8.800	

TABIEAU N° 22 bis

<u>Fractions ou produits</u>	<u>$Z\eta$</u>	<u>$\eta_{sp.}$</u>	<u>D.M.</u>	<u>Mosn. calculé</u>
UO 6 / 1	0,483	0,123	80.000	1.200.000-800.000
UO 6 / 2	0,417	0,133	69.000	650.000
UO 6 / 3	0,308	0,101	51.000	300.000
UO 6 / 4	0,260	0,121	43.000	220.000
UO 6 / 5	0,204	0,09	34.000	150.000
UO 6 / 6	0,174	0,078	29.000	120.000
UO 6 / 7	0,139	0,064	23.000	80.000
UO 6 / 8	0,1	0,06	16.000	45.000
UO 6 / 9	0,064	0,05	10.000	20-22.000
UO 6 / 10	0,05	0,094	8.200	12-16.000
UO 6 / 11	0,021	0,07	3.100	4- 6.000
UO 6 non fractionné	0,254	0,145	42.000	

Précision des mesures de viscosité .-

Si les mesures du temps d'écoulement (de l'ordre de 200 à 300 secondes) sont faites à 2/10 de seconde près et si les pesées sont faites à 0,5 mg. près on obtient une précision pour $Z\eta$ de 2 à 2,5 % près . L'erreur de dilution qui se fait dans un petit ballon jaugé de 10 cm³ est négligeable si l'on opère à la température correspondant à la graduation de ce ballon.

MESURES OSMOTIQUES

On sait qu'une solution quelconque a une tension de vapeur inférieure à celle du solvant pur . Cette différence se manifeste dans un système solvant - solution séparée par une paroi semi-perméable, par le passage du solvant vers la solution . La pression qui tend à faire passer le solvant vers la solution est la pression osmotique .

Pour des solutions diluées on a d'après VAN T'HOFF

$$P V = n R T \quad \text{ou} \quad P = R T \frac{c}{M}$$

formules dans lesquelles :

c exprime la concentration en g. par litre de la substance dissoute

P la pression osmotique

M le poids moléculaire de la substance

n le nombre de molécules

V le volume de la solution

R une constante dépendant des unités

La relation entre P et c n'étant pas la même quand c augmente , on admet cependant qu'à la limite cette relation est valable

$$\text{limite} \quad \frac{P}{c} = \frac{R T}{M} \quad \text{quand } c \longrightarrow 0$$

Des mesures furent effectuées sur les diverses fractions des polyundécanoates dans les osmomètres de G. SCHULZ (25) en employant des membranes fournies par l' Ultracellafilter de Göttingen .

Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

Les mesures ont été faites dans le chloroforme à une température constante de 27° .

THEORY

The first part of the theory is the definition of the function $f(x)$ which is defined for all real numbers x and satisfies the following conditions:

- $f(x)$ is a continuous function.
- $f(x)$ is a periodic function with period 2π .
- $f(x)$ is an even function.
- $f(x)$ is a function of bounded variation.

The second part of the theory is the definition of the function $F(x)$ which is defined for all real numbers x and satisfies the following conditions:

- $F(x)$ is a continuous function.
- $F(x)$ is a periodic function with period 2π .
- $F(x)$ is an even function.
- $F(x)$ is a function of bounded variation.

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} F(x) dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) dx$$

The third part of the theory is the definition of the function $G(x)$ which is defined for all real numbers x and satisfies the following conditions:

- $G(x)$ is a continuous function.
- $G(x)$ is a periodic function with period 2π .
- $G(x)$ is an even function.
- $G(x)$ is a function of bounded variation.

The fourth part of the theory is the definition of the function $H(x)$ which is defined for all real numbers x and satisfies the following conditions:

- $H(x)$ is a continuous function.
- $H(x)$ is a periodic function with period 2π .
- $H(x)$ is an even function.
- $H(x)$ is a function of bounded variation.

The fifth part of the theory is the definition of the function $I(x)$ which is defined for all real numbers x and satisfies the following conditions:

- $I(x)$ is a continuous function.
- $I(x)$ is a periodic function with period 2π .
- $I(x)$ is an even function.
- $I(x)$ is a function of bounded variation.

The sixth part of the theory is the definition of the function $J(x)$ which is defined for all real numbers x and satisfies the following conditions:

- $J(x)$ is a continuous function.
- $J(x)$ is a periodic function with period 2π .
- $J(x)$ is an even function.
- $J(x)$ is a function of bounded variation.

The seventh part of the theory is the definition of the function $K(x)$ which is defined for all real numbers x and satisfies the following conditions:

- $K(x)$ is a continuous function.
- $K(x)$ is a periodic function with period 2π .
- $K(x)$ is an even function.
- $K(x)$ is a function of bounded variation.

TABLEAU N° 23

Produits et fractions	limite P/o quand $c \rightarrow 0$	Mosm.	n corres- pondant	Z_{η} η_{sp}	$\frac{D.M.}{Z_{\eta}}$	Log Z_{η}	Log n
U01 / 4	1,45	17.000	1.100	0,059 0,052	9.800	$\bar{2},77$	3,04
U02 / 5	0,72	34.000	2.210	0,089 0,03	14.500	$\bar{2},94$	3,34
U02 / 2	0,28	87.000	5.670	0,131 0,075	21.500	$\bar{1},11$	3,75
U02 / 3	0,25	100.000	6.500	0,163 0,082	27.000	$\bar{1},21$	3,81
U02 / 4	0,13	200.000	13.000	0,248 0,127	41.000	$\bar{1},39$	4,11
U02 / 6	0,1	250.000	16.300	0,277 0,138	45.600	$\bar{1},44$	4,21
U02 / 7	0,024	1.000.000	65.300	0,451 0,225	74.600	$\bar{1},65$	4,81
U02 / 1 _a	0,036	600.000	39.000	0,4 0,2	66.000	$\bar{1},60$	4,59
U04 / 2	0,275	90.000	5.850	0,141 0,072	23.500	$\bar{1},14$	3,76
U04 / 4	0,152	165.000	10.750	0,226 0,124	37.500	$\bar{1},35$	4,02
U04 / 7	0,055	450.000	29.000	0,375 0,275	62.000	$\bar{1},57$	4,46

C'est à l'aide de ces résultats que l'on a tracé la courbe

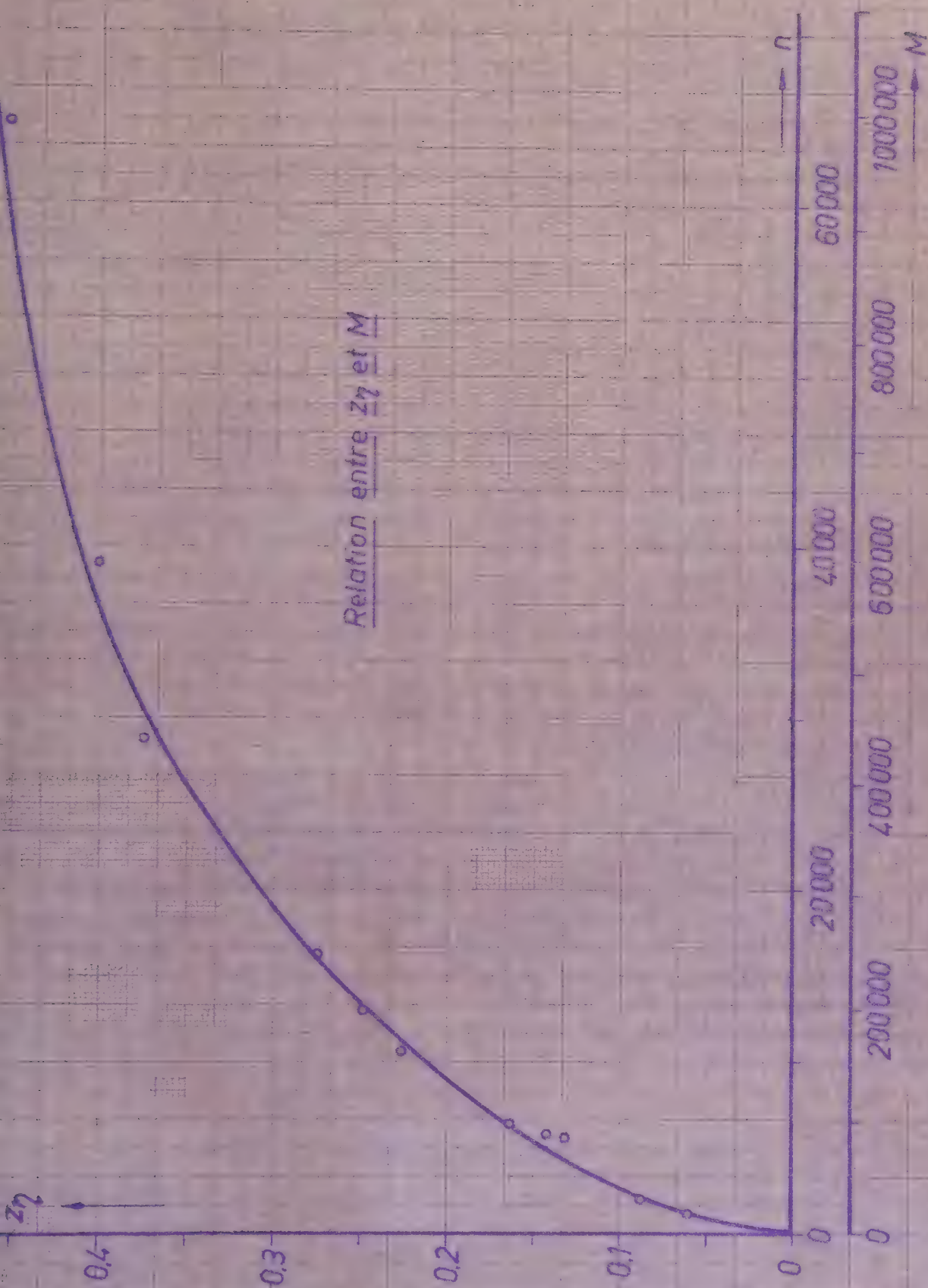
N°8 reliant Z_{η} à n. On en donne ici une représentation non logarithmique.

PRECISION DES MESURES OSMOTIQUES

Les mesures osmotiques sont toujours délicates et demandent

beaucoup de temps. En dehors des accidents provenant d'une mauvaise étanchéité du joint cellule membrane, les erreurs faites peuvent être grandes.

Figure 8



1°- Erreurs de lecture- Pour de faibles concentrations de 1 à 2 g /litre la différence h utilisée ensuite pour calculer P est la différence entre la hauteur de la colonne de solution montée dans le capillaire et la hauteur de l'ascension capillaire du solvant pur. Cette différence peut être très faible, de l'ordre de 5 à 6 mm. On ne peut guère espérer apprécier plus que le 1/2 mm. On a donc déjà une erreur de 10 % . Pour de fortes concentrations 6 - 8 g./litre la précision est meilleure 2 à 2,5 % .

2°- D i f f u s i o n. Dans le cas d'une fraction très hétérogène , c'est- à-dire qui renferme des unités macromoléculaires de toute taille , il est toujours possible qu'une certaine quantité de ces molécules diffuse lentement à travers la membrane . Ce risque existe même dans le cas des fractions homogènes , mais il est moins important.

Le risque de diffusion est d'autant plus grave qu'on ne peut pas le déceler . On a cherché à déterminer gravimétriquement , après la mesure , la perte de poids due à la diffusion , en évaporant à sec un volume connu (6 cm^3) de la solution restant dans la cellule de l'osmomètre . Cette perte de poids n'est appréciable que pour une diffusion de 10 % . Mais une telle perte de substance par diffusion entraîne un tel écart de la valeur de P/c calculée , que cette vérification est inutile . Il est donc impossible de vérifier d'une manière expérimentale la validité d'une mesure osmotique.

3°- E X T R A P O L A T I O N.- Le poids moléculaire cherché est finalement calculé à l'aide de la valeur de P/c extrapolée pour $c = 0$. On se trouve en général en présence d'une série de points qui ne coïncident pas avec une droite et les erreurs que l'on peut faire

par extrapolation sont alors très grandes . Ces erreurs d'extrapolation sont d'autant plus grandes que le poids moléculaire de la substance mesurée est plus haut .- A partir d'un poids moléculaire de 500.000 les erreurs peuvent être de $\pm 25 \%$. On fait alors appel aux considérations de G. SCHULZ qui a essayé pour d'autres substances de remédier à ces inconvénients .

Calcul de SCHULZ (26)

Schulz modifie l'équation de Van T'Hoff à l'aide de l'équation de Van der Waals . Il exprime alors la pression osmotique par

$$P = \frac{n RT}{V - b}$$

b étant un terme analogue au covolume dans l'équation des gaz réels.

Si on emploie g grammes de substances , on a :

$$b = g S \quad S \text{ étant le covolume spécifique}$$

Il tire de cette expression

$$P (1 - c S) = R T \frac{g}{M}$$

On peut donc exprimer S en fonction du poids moléculaire

$$S = \frac{1}{c} - \frac{RT}{PM}$$

Schulz pose ensuite que $P = K S^{-1}$

ou K et $\sqrt{\quad}$ sont des constantes , relation vérifiée dans de nombreux cas par l'expérience . Cette relation peut s'écrire sous forme logarithmique

$$\log P = \log K - \sqrt{\quad} \log S$$

Cette fonction est représentée en coordonnées logarithmique par une droite dont les paramètres sont K et $\sqrt{\quad}$. D'après Schulz cette droite doit être la même pour des composés isostructuraux, c'est-à-dire que les constantes K et $\sqrt{\quad}$ sont indépendantes du poids

moléculaire de ces composés.

Si l'on a préalablement tracé cette courbe à l'aide de mesures effectuées sur des fractions de poids moléculaires pas trop élevés, on peut grâce à la relation

$$M = \frac{R T c}{P \left(1 - c \sqrt{\frac{K}{P}} \right)}$$

ou simplement par extrapolation graphique obtenir les poids moléculaires des fractions dont le poids moléculaire est très élevé, ceci en utilisant uniquement quelques résultats de mesures de la pression osmotique de solution à concentration élevée, sans avoir besoin de tracer la droite d'extrapolation qui donne P/c à la limite.

On a alors cherché à tracer cette droite $S = f(P)$ à l'aide des résultats déjà acquis. Les tableaux suivants donnent les valeurs utilisées. On voit que pour chaque fraction on obtient une droite différente. Ces droites semblent seulement tendre vers une même droite pour les fractions les plus élevées. Fig.9

On voit donc par ces résultats qu'il est impossible d'obtenir une méthode qui améliore la précision des résultats. L'erreur d'extrapolation subsiste donc.

C o n c l u s i o n .— Les mesures de la pression osmotique sont toujours imprécises et doivent être interprétées avec prudence.

Function $p = k s^{\mu}$

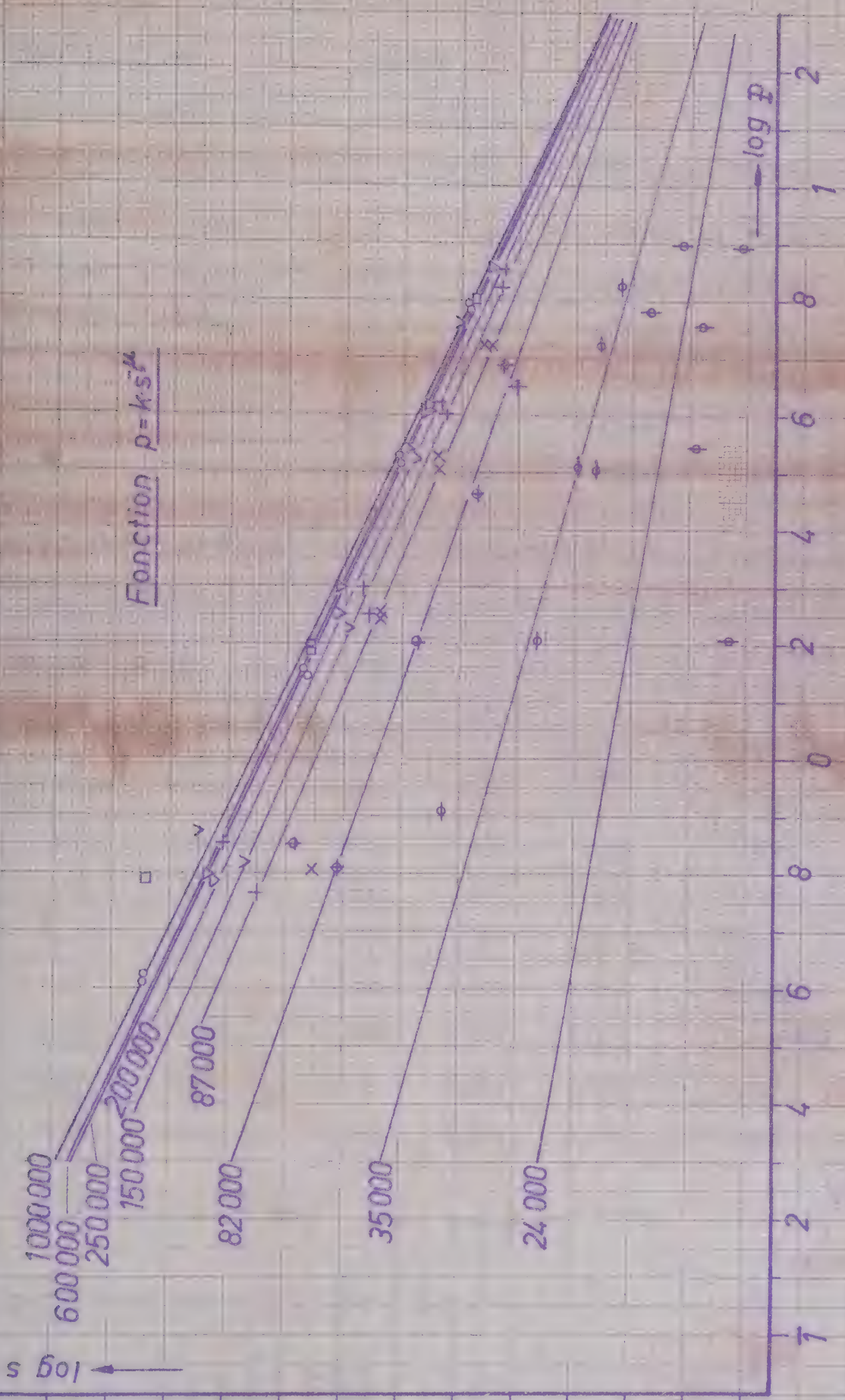


TABLEAU N° 24

UO 1/4

<u>c</u>	<u>P</u>	<u>P/c</u>	<u>S</u>	<u>log. P.</u>	<u>log. S</u>
1,51	1,65	1,09	0,043	0,217	$\overline{2},653$
2,99	3,6	1,20	0,048	0,553	$\overline{2},681$
4,52	5,86	1,30	0,047	0,768	$\overline{2},672$
4,50	6,22	1,38	0,058	0,793	$\overline{2},763$
6,02	8,1	1,35	0,040	0,908	$\overline{2},602$
5,65	8,1	1,43	0,051	0,908	2,702

$\overline{M} = 24.000$ limite P/c quand $c \longrightarrow c \ 1,02$

TABLEAU N° 25

UO 1/5

<u>c</u>	<u>P</u>	<u>P/c</u>	<u>S</u>	<u>log. P</u>	<u>log S</u>
0,97	0,826	0,85	0,197	$\overline{1},916$	$\overline{1},294$
1,91	1,64	0,85	0,093	0,214	$\overline{2},968$
2,00	1,63	0,815	0,068	0,212	$\overline{2},832$
3,46	3,28	0,946	0,074	0,515	$\overline{2},869$
3,44	3,32	0,963	0,079	0,521	$\overline{2},897$
4,97	5,47	1,10	0,072	0,737	$\overline{2},857$
5,99	6,91	1,155	0,065	0,839	$\overline{2},812$

$\overline{M} = 35.000$ limite P/c quand $c \longrightarrow c \ 0,705$

TABLEAU N° 26

UO 2 non fractionné

c	P	P/c	S	log P	log S
1,52	0,72	0,475	0,241	$\bar{1},857$	$\bar{1},388$
1,50	0,65	0,435	0,204	$\bar{1},813$	$\bar{1},309$
3,0	1,62	0,54	0,148	0,209	$\bar{1},171$
4,53	2,98	0,66	0,119	0,474	$\bar{1},077$
6,01	4,95	0,825	0,105	0,694	$\bar{1},022$
6,02	4,12	0,77	0,101	0,664	$\bar{1},004$

$\bar{M} = 82.000$ limite P/c quand $c \rightarrow 0$ 0,3

TABLEAU N° 27

UO 2/2

c	P	P/c	S	log P	log S
1,51	0,647	0,43	0,22	$\bar{1},81$	$\bar{1},35$
3,02	1,82	0,60	0,17	0,26	$\bar{1},24$
3,01	1,81	0,60	0,17	0,25	$\bar{1},24$
4,52	3,38	0,74	0,13	0,52	$\bar{1},13$
4,52	3,45	0,76	0,13	0,53	$\bar{1},14$
6,01	5,44	0,90	0,11	0,73	$\bar{1},05$
6,00	5,40	0,90	0,11	0,73	$\bar{1},05$

$\bar{M} = 87.000$ limite P/c quand $c \rightarrow 0$ 0,28

TABLEAU N° 28

UO 2/3

σ	P	P/c	S	$\log P$	$\log S$
1,51	0,67	0,444	0,389	$\bar{1},826$	$\bar{1},46$
1,48	0,76	0,513	0,346	$\bar{1},88$	$\bar{1},53$
2,98	1,71	0,575	0,189	0,233	$\bar{1},27$
3,03	1,85	0,612	0,195	0,267	$\bar{1},29$
4,53	3,4	0,75	0,147	0,531	$\bar{1},16$
4,54	3,6	0,79	0,151	0,556	$\bar{1},17$
6,01	5,97	0,99	0,124	0,775	$\bar{1},07$

$\bar{M} = 100.000$ limite P/c quand $\sigma \longrightarrow \sigma \quad 0,25$

TABLEAU N° 29

UO 2/4

σ	P	P/c	S	$\log P$	$\log S$
2,00	0,59	0,295	0,28	$\bar{1},77$	$\bar{1},44$
2,01	0,72	0,359	0,32	$\bar{1},85$	$\bar{1},50$
4,00	1,81	0,453	0,17	0,25	$\bar{1},25$
4,01	2,02	0,504	0,18	0,30	$\bar{1},26$
6,01	4,14	0,69	0,13	0,61	$\bar{1},12$
6,00	4,26	0,71	0,13	0,62	$\bar{1},13$
8,00	7,40	0,925	0,10	0,86	$\bar{1},02$
8,02	6,80	0,85	0,10	0,83	$\bar{1},02$

$\bar{M} = 200.000$ limite P/c quand $\sigma \longrightarrow \sigma \quad 0,13$

TABLEAU N° 30

UO 2/6

c	P	P/c	S	log P	log S
2,02	0,61	0,306	0,33	$\bar{1},79$	$\bar{1},52$
2,02	0,66	0,327	0,34	$\bar{1},81$	$\bar{1},53$
4,02	2,04	0,509	0,20	0,30	$\bar{1},30$
4,01	2,03	0,505	0,19	0,30	$\bar{1},30$
6,02	4,14	0,687	0,14	0,61	$\bar{1},15$
6,04	4,2	0,695	0,14	0,62	$\bar{1},14$
8,02	7,4	0,924	0,11	0,86	$\bar{1},04$
8,03	7,3	0,917	0,10	0,86	$\bar{1},03$

$\bar{M} = 250.000$ limite P/c quand $c \rightarrow 0$ 0,1

TABLEAU N° 31

UO 2/7

c	P	P/c	S	log P	log S
2,01	0,41	0,20	0,43	$\bar{1},62$	$\bar{1},64$
2,02	0,43	0,21	0,43	$\bar{1},63$	$\bar{1},64$
4,00	1,45	0,36	0,23	0,16	$\bar{1},36$
4,03	1,46	0,36	0,23	0,16	$\bar{1},36$
6,00	3,33	0,55	0,15	0,52	$\bar{1},20$
6,00	3,49	0,58	0,15	0,54	$\bar{1},20$
8,02	6,45	0,80	0,12	0,80	$\bar{1},07$
8,02	6,15	0,76	0,12	0,78	$\bar{1},07$

$\bar{M} = 1.000.000$ limite P/c quand $c \rightarrow 0$ 0,024
(calculée)

TABLEAU N° 32

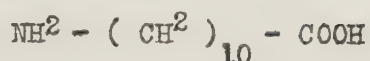
W 2/ 1_a

<u>c</u>	<u>P</u>	<u>P/c</u>	<u>S</u>	<u>log P</u>	<u>log S</u>
2,02	0,62	0,35	0,43	$\bar{1},79$	$\bar{1},63$
4,02	1,58	0,39	0,22	0,19	$\bar{1},35$
4,02	1,59	0,49	0,22	0,20	$\bar{1},35$
6,02	3,45	0,57	0,15	0,53	$\bar{1},19$
6,02	3,48	0,57	0,15	0,54	$\bar{1},19$
8,02	6,48	0,80	0,11	0,81	$\bar{1},07$

$\bar{M} = 600.000$ limite P/c quand $c \rightarrow 0$ 0,036 (calculée)

2 - P O L Y A M I D E

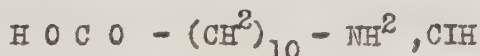
PREPARATION DU MONOMERE - Acide amino - 11 undécylique



Théoriquement cet acide se prépare en remplaçant par NH^2 le Brome de l'acide bromo - 11 undécylique (I7) Cependant cette opération fournit toujours une certaine proportion d'acide amino-10 undécylique , qu'il est ensuite difficile de séparer de son homologue - 11 .

Pour préparer cet acide , on s'est servi d'un polycondensat, fourni par l'industrie sous le nom commercial de PLASTIQUE R. Ce produit , qui ne renferme que le polycondensat de l'acide 11 et quelques impuretés minérales , a été hydrolysé totalement par l'acide chlorhydrique.

On a obtenu un chlorhydrate à point de fusion bien déterminé



Après plusieurs cristallisations dans l'eau on obtient un produit bien blanc de point de fusion

$$\text{P F} = 142^\circ$$

OBTENTION DE L'ACIDE AMINO - 11

Il est très difficile de neutraliser le chlorhydrate en solution aqueuse par une solution de soude . En effet il faudrait exactement neutraliser jusqu'au point isoélectrique de la solution sinon on obtiendrait : ou bien un sel de sodium de l'acide amino, ou bien un acide amino contenant encore du chlorhydrate .

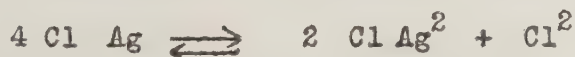
De toute façon la solution contiendra toujours du ClNa qui est difficile d'éliminer complètement.

On a donc procédé à un déplacement de l'anion Cl^- du

chlorhydrate par la cation Ag^+ . La solution de chlorhydrate est traitée à chaud par Ag^2O en excès . Le chlorure d'Ag. précipite immédiatement et quantitativement ; on élimine l'excès d' Ag^2O et Cl Ag par filtration .

R e m a r q u e . - On a remarqué qu'en employant la quantité stoechiométrique d'oxyde d'argent juste suffisante pour précipiter le chlore , que le déplacement de chlore était pourtant incomplet.

Cela tient à ce que sous l'effet de la lumière la chlorure d'Argent précipité se décompose en dégageant du chlore suivant la réaction



Ce chlore en solution redonnant des anions chlore , agit de nouveau sur l'acide aminé pour redonner du chlorhydrate .

Pour éviter cet inconvénient , cette opération a été effectuée en chambre noire.

Après plusieurs cristallisations dans l'eau on a obtenu un produit bien blanc

$$\text{P F} = 184^\circ$$

100

CONDENSATION

On utilise le même appareil que pour les polyesters.

On polycondense à une température légèrement supérieure au point de fusion . La sensibilité aux entrées d'air est très grande . Dans ce cas il se produit rapidement à la surface de la masse réactionnelle une couche noire infusible et totalement insoluble . Il y a certainement formation de pontages entre les molécules . On obtient un produit polycondensé en nappe qui est insoluble.

Les conditions de la polycondensation ont été données précédemment . Dans de bonnes conditions on obtient un produit extrêmement dur , soluble lentement mais totalement dans le phénol à chaud . On a soin de procéder à cette dissolution à chaud , sous atmosphère d'azote, sinon la solution se colore rapidement en rouge . On précipite cette solution phénolique dans une immense masse d'eau en ébullition (50 à 100 fois le volume de la solution phénolique) . On obtient ainsi le produit sous forme filamenteuse que l'on peut laver au méthanol et sécher facilement.

MESURES DU POIDS MOLECULAIRE

On a déterminé pour les différents produits obtenus ainsi que pour les fractions , le poids moléculaire dit $\overline{DM}$ par simple mesure de la viscosité d'une solution dans le métacrésol .

On a employé pour la constante K " $a_{\text{qu}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$

Le poids moyen d'un chaînon est $\frac{183}{12} = 15,25$

Le tableau suivant résume les résultats.

1. The first part of the document is a letter from the President of the United States to the Congress, dated January 3, 1862. It is a very important document, as it contains the President's views on the state of the Union and the progress of the war.

2. The second part of the document is a report from the Secretary of the War Department, dated January 10, 1862. It contains a detailed account of the military operations of the Army during the year 1861.

3. The third part of the document is a report from the Secretary of the Navy Department, dated January 10, 1862. It contains a detailed account of the naval operations of the Navy during the year 1861.

4. The fourth part of the document is a report from the Secretary of the Department of the Interior, dated January 10, 1862. It contains a detailed account of the operations of the Department during the year 1861.

5. The fifth part of the document is a report from the Secretary of the Department of the Treasury, dated January 10, 1862. It contains a detailed account of the operations of the Department during the year 1861.

6. The sixth part of the document is a report from the Secretary of the Department of the State, dated January 10, 1862. It contains a detailed account of the operations of the Department during the year 1861.

7. The seventh part of the document is a report from the Secretary of the Department of the War, dated January 10, 1862. It contains a detailed account of the operations of the Department during the year 1861.

8. The eighth part of the document is a report from the Secretary of the Department of the Navy, dated January 10, 1862. It contains a detailed account of the operations of the Department during the year 1861.

9. The ninth part of the document is a report from the Secretary of the Department of the Interior, dated January 10, 1862. It contains a detailed account of the operations of the Department during the year 1861.

10. The tenth part of the document is a report from the Secretary of the Department of the Treasury, dated January 10, 1862. It contains a detailed account of the operations of the Department during the year 1861.

11. The eleventh part of the document is a report from the Secretary of the Department of the State, dated January 10, 1862. It contains a detailed account of the operations of the Department during the year 1861.

12. The twelfth part of the document is a report from the Secretary of the Department of the War, dated January 10, 1862. It contains a detailed account of the operations of the Department during the year 1861.

TABIEAU N° 33

Produits	Z η	η spécifique	D.M
UA 1	0,163	0,09	20.000
UA 2	0,171	0,09	21.700
UA 3	0,192	0,11	24.500
UA 4	0,203	0,19	25.500
UA technique	0,109	0,08	14.000

DETAILS EXPERIMENTAUX DU FRACTIONNEMENT

Etude des précipitants utilisés dans la recherche du fractionnement de la polyundécanamide.

- Solution Phenolique 3 % - Température 80°

- Précipitants utilisés donnant tous des précipités solides.

Benzène , toluène , méthanol, éthanol, eau + méthanol , alcool amylique, alcool isopropylique , glycol , cyclohexanol , chloroforme, tétrachlorure de carbone , acétate de butyle .

I°- Etude du système phénol-cyclohexane

On a obtenu 2 fractions à partir du produit technique ;
solution à 5 % dans le phénol, 146 g. de solution précipitée par 209 cm³ de cyclohexane à 64°

La couche supérieure contient un produit de $Z\eta = 0,09$

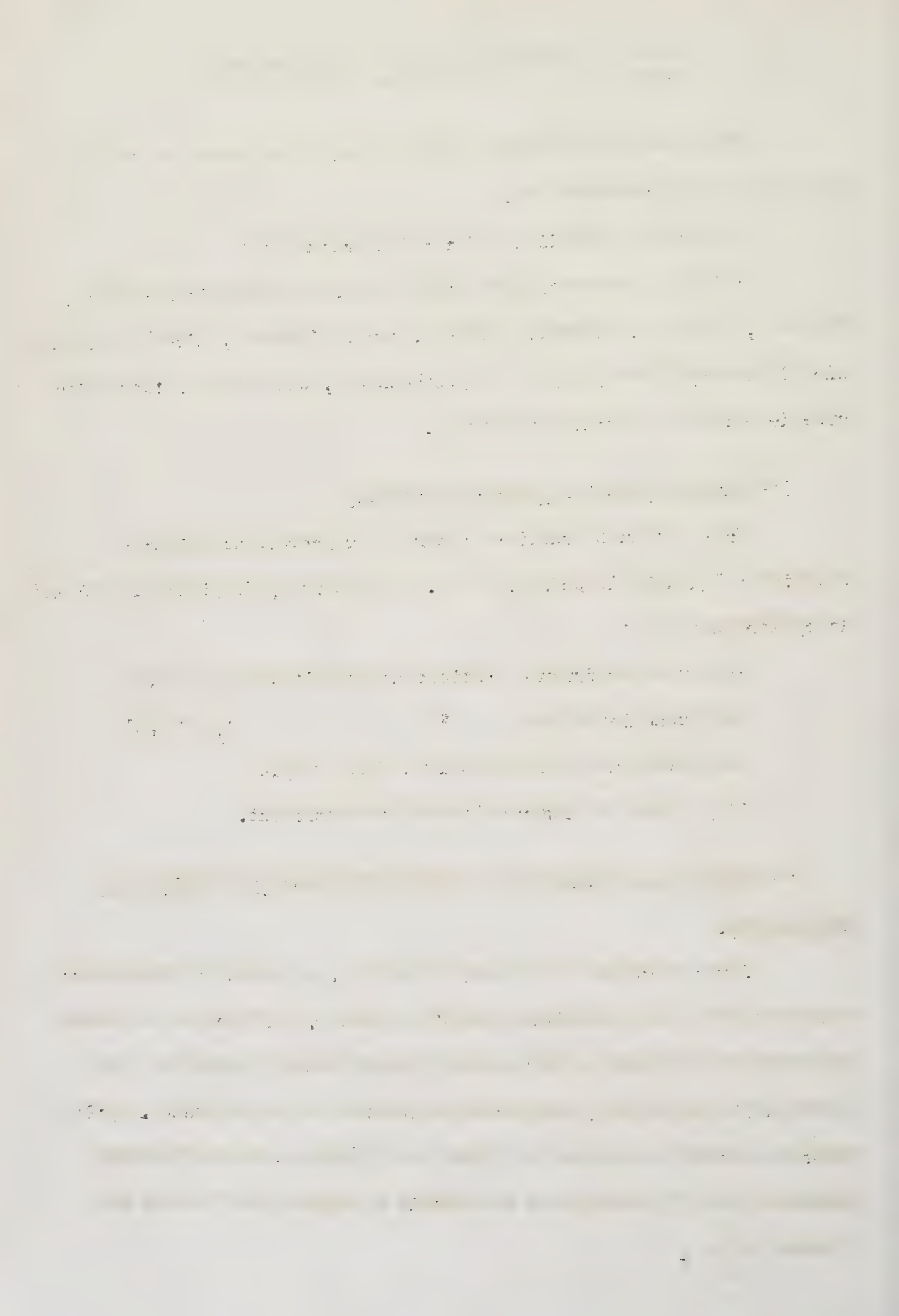
La couche inférieure " " " $Z\eta = 0,11$

Le produit non fractionné a un $Z\eta = 0,10$

Il y a donc un léger effet de fractionnement.

2°- Etude de la variation du volume des phases par addition de non solvant.

A une solution à 5 % dans le phénol , on ajoute à température constante (67°) du cyclohexane jusqu'à trouble . Après repos on mesure le volume des 2 phases . Sans enlever aucune couche du système , on ajoute après agitation , une nouvelle quantité de non solvant . Après repos on mesure de nouveau le volume des 2 phases . On répète ainsi plusieurs fois l'opération et on calcule le rapport des volumes des 2 phases $\frac{S}{I}$.



Le tableau suivant résume une telle opération effectuée sur 1 g. de polyundécanamide dissoute dans 20 g. de Phénol .

TABIEAU N° 34

Cyclohexane ajouté	Phase	Volume de la inférieure I	de la Phase supérieure S	S/I
30 cm ³ 5		25 cm ³	25 cm ³	1
0,5		21	29	1,3
0,5		18	32,5	1,8
1		16	35,5	2,2
1		14,5	38	2,6
2		13	41,5	3,2
2		11,5	45	3,8
2		10,5	47	4,4
2		9,5	50,5	5,5
4		8	56	7
10		7,5	69,5	8,3

Ce tableau montre que le rapport $\frac{S}{I}$ augmente au fur et à mesure qu'augmente la quantité de non solvant ajoutée . La couche inférieure devient de plus en plus petite , mais reste toujours liquide . La phase supérieure renferme toujours de la substance . On assiste ici à une évolution inverse de celle d'un fractionnement de polyester . Il semble que cet équilibre soit plutôt une extraction de plus en plus

poussée du phénol de la couche inférieure.

Etude de l'influence de la température sur le volume des phases.

On recommence une même opération toujours sans retirer aucune phase du système mais en opérant à différentes températures. On ajoute pour une certaine température du non solvant jusqu'à trouble puis après repos on mesure le rapport des volumes $\frac{S}{I}$. On élève la température et on recommence une nouvelle addition de non solvant.

Le tableau suivant résume les résultats.

TABIEAU N° 35

Température	Phenol	Substance	Cyclohexane	I	S	$\frac{S}{I}$
50°2	20 g.	I g.	22 cm ³ 5	33,5cm ³	6,5cm ³	0,19
54°1			1	28	13	0,46
57°8			0,8	29	12	0,41
60°8			0,8	21,5	20	0,92
64°5			I	21	21	I
68°			I	15	28	1,8

Essai de fractionnement du produit UA 4 par Phénol - cyclohexane .

On a opéré par extraction comme pour les polyesters UO_2 UO_3 et UO_4 . On a donc dépassé chaque fois largement le point de trouble et après repos soutiré la couche supérieure . On a dilué la couche

THE

1

THE

1

THE

THE

THE

THE

THE

inférieure avec la quantité de phénol juste suffisante pour que la concentration en polymère par rapport au phénol total existant dans le système soit 5 %.

Le tableau suivant résume les résultats.

On a utilisé 20 g de substance de $\overline{D.M.}$ 24.500

TABEAU N° 36

Température	Phenol	Cyclohexane	$\frac{S}{I}$	Substance	%	$\overline{D.M.}$
61°2	400 g.	420 g.	0,44	3,512	17,5	20.700
	42	61	0,49	2,525	12,65	24.500
	33,5	52	0,82	2,312	12	21.500
	47,5	71	0,70	1,689	8,45	22.600
	52	74	1	1,509	7,55	22.600
	55	75	0,82	0,923	4,65	25.800
	37	47	0,67	0,600	3	24.300
	29	45	0,67	0,374	1,85	24.300
				5,140	25,70	35.800

Etude du fractionnement dans la système Phenol-Décaline

Solution phénolique 3 % - Température 60° - Produit technique .

40 cm³ solution phenolique + 58 cm³ décaline . On obtient 2 couches.

La couche supérieure contient une substance dont $Z\eta = 0,07$

La " inférieure " " " " " $Z\eta = 0,11$

Le produit non fractionné a un $Z\eta = 0,10$.

The following table shows the results of the experiments conducted on the 15th of June 1881. The experiments were conducted in the presence of the Hon. Mr. Justice G. B. Bowen, and the Hon. Mr. Justice G. B. Bowen, and the Hon. Mr. Justice G. B. Bowen.

1881.

No. of the Experiment		Time of the Experiment		Result of the Experiment	
1	100	100	100	100	100
2	100	100	100	100	100
3	100	100	100	100	100
4	100	100	100	100	100
5	100	100	100	100	100
6	100	100	100	100	100
7	100	100	100	100	100
8	100	100	100	100	100
9	100	100	100	100	100
10	100	100	100	100	100
11	100	100	100	100	100
12	100	100	100	100	100
13	100	100	100	100	100
14	100	100	100	100	100
15	100	100	100	100	100
16	100	100	100	100	100
17	100	100	100	100	100
18	100	100	100	100	100
19	100	100	100	100	100
20	100	100	100	100	100

The following table shows the results of the experiments conducted on the 15th of June 1881. The experiments were conducted in the presence of the Hon. Mr. Justice G. B. Bowen, and the Hon. Mr. Justice G. B. Bowen, and the Hon. Mr. Justice G. B. Bowen.

Etude du fractionnement par la décaline sur le produit UA₂

Fractionnement d'après la méthode de précipitation

TABLEAU N  37

Température	Phénol	Substance	Décaline	$\frac{S}{I}$	% de substance	<u>D.M.</u>
60�2	154 g.	4,6 g.	218 cm ³	6,4	19,6	21.800
			30	7	52	22.700
					19,6	10.000

D.M. de U.A. non fractionné 21.700 .

RESUME

.....

Il a été fait dans ce qui précède l'étude de la polycondensation de l'acide ~~hydroxy~~ undécylique et de l'acide amino-11 undécylique qui donnent respectivement un polyester le polyundécanoate et une polyamide la polyundécanamide , ainsi que la copolycondensation des deux composés précédents qui donne un polyesteramide .

I°- Dans le cas du polyester l'acide ~~hydroxy~~ undécylique a d'abord été préparé par bromhydratation de l'acide undécylénique et hydrolyse de l'acide bromé obtenu . L'acide ~~hydroxy~~ undécylique a été ensuite purifié avec beaucoup de soins . Son point de fusion a été trouvé égal à $66^{\circ}5$. Le monomère par polycondensation sous vide , en phase fondue , sous atmosphère d'azote a donné avec élimination d'eau un polyester soluble dans des solvants tels que benzène , toluène , xylène . Les meilleures conditions de polycondensation ont été recherchées . Pour cela un catalyseur est préconisé : l'acide para-toluènesulfonique , ainsi que des conditions opératoires prudentes (basses températures $95^{\circ} - 105^{\circ}$) avec une mise du vide progressive et une durée de condensation de l'ordre de 5 à 6 jours.

Les divers polycondensats obtenus ont été ensuite fractionnés par diverses méthodes :

-d'une part par précipitation successive par addition d'un non solvant (méthanol) à une solution benzénique .

-d'autre part par extraction successive par des solutions

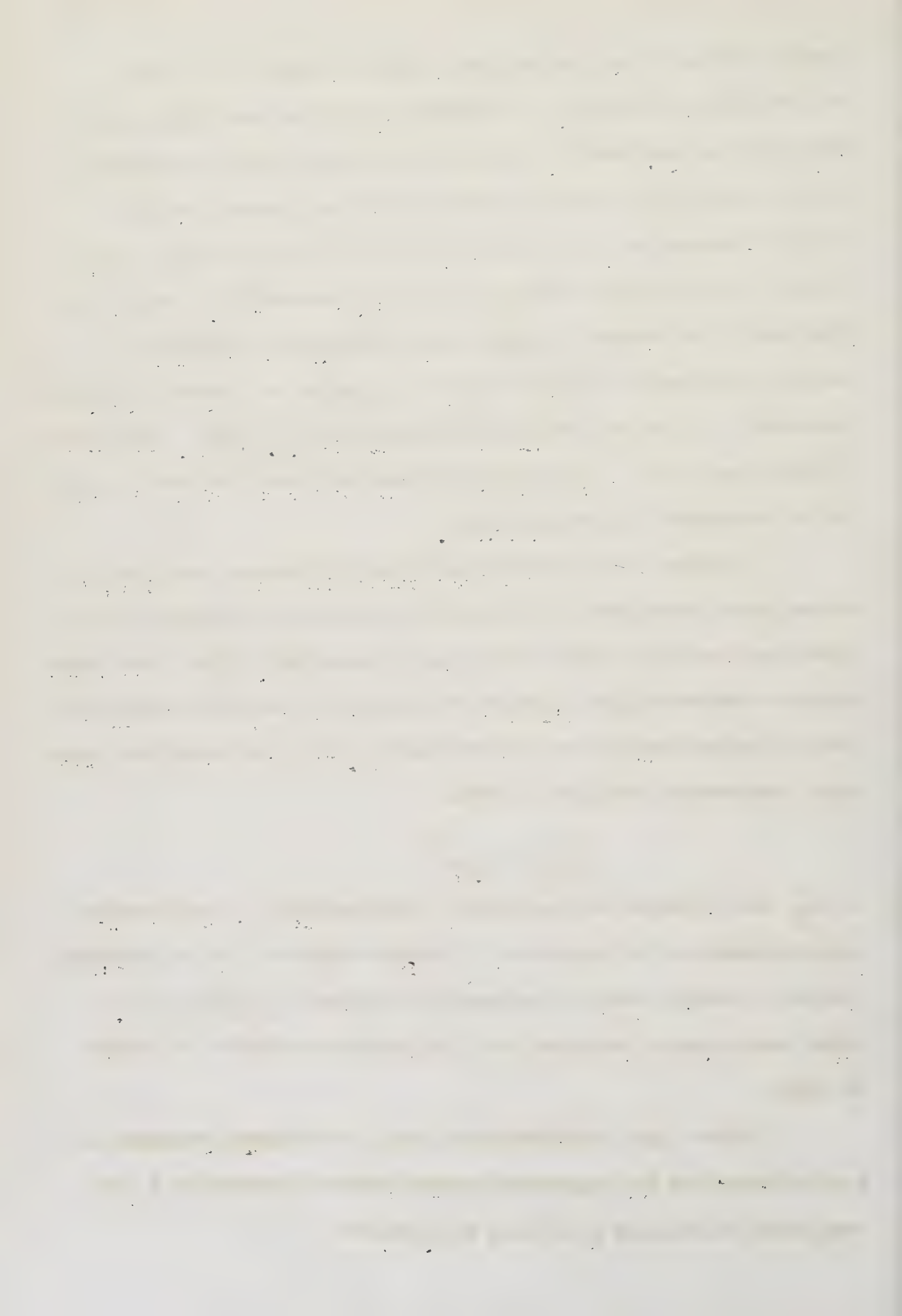
(benzène-méthanol) de plus en plus riches en benzène . Les deux méthodes sont critiquées . La première méthode par précipitation est d'application plus facile , mais les fractions de poids moléculaires les plus hautes sont moins homogènes que celles obtenues par la méthode d'extraction . De chaque fraction le poids moléculaire a été déterminé par diverses méthodes (viscosité , osmométrie). Grâce à ces résultats , les courbes de répartitions pondérales et numériques de chaque polycondensat ont été tracées et comparées aux courbes théoriques calculées à l'aide des formules statistiques de P.J. FLORY . Aux erreurs d'expériences près , les polyesters obtenus se forment suivant le mode de polycondensation prévu par FLORY .

En outre , on a constaté une grande différence entre les poids moléculaires déterminés par viscosité et les poids moléculaires déterminés par d'autres méthodes telles que l'osmométrie . Grâce à ces résultats des courbes reliant l'indice de viscosité et le poids moléculaire vrai de chaque fraction ont pu être tracées . Il a été trouvé une courbe dont l'expression serait de la forme

$$Z_{\eta} = K \cdot n^{\alpha}$$

où Z_{η} est l'indice de viscosité, K une constante , n une grandeur proportionnelle à la longueur de la chaîne étudiée et α un exposant, qui varie lui-même avec la longueur de la chaîne ($\frac{1}{2} \leq \alpha \leq 1$). Cette courbe serait en accord avec les théories de SADRON et celles de DEBYE .

Grâce à ces considérations ainsi qu'à d'autres remarques on a pu affirmer que les polyesters obtenus étaient linéaires et à très haut poids moléculaire de l'ordre de 1.000.000 .

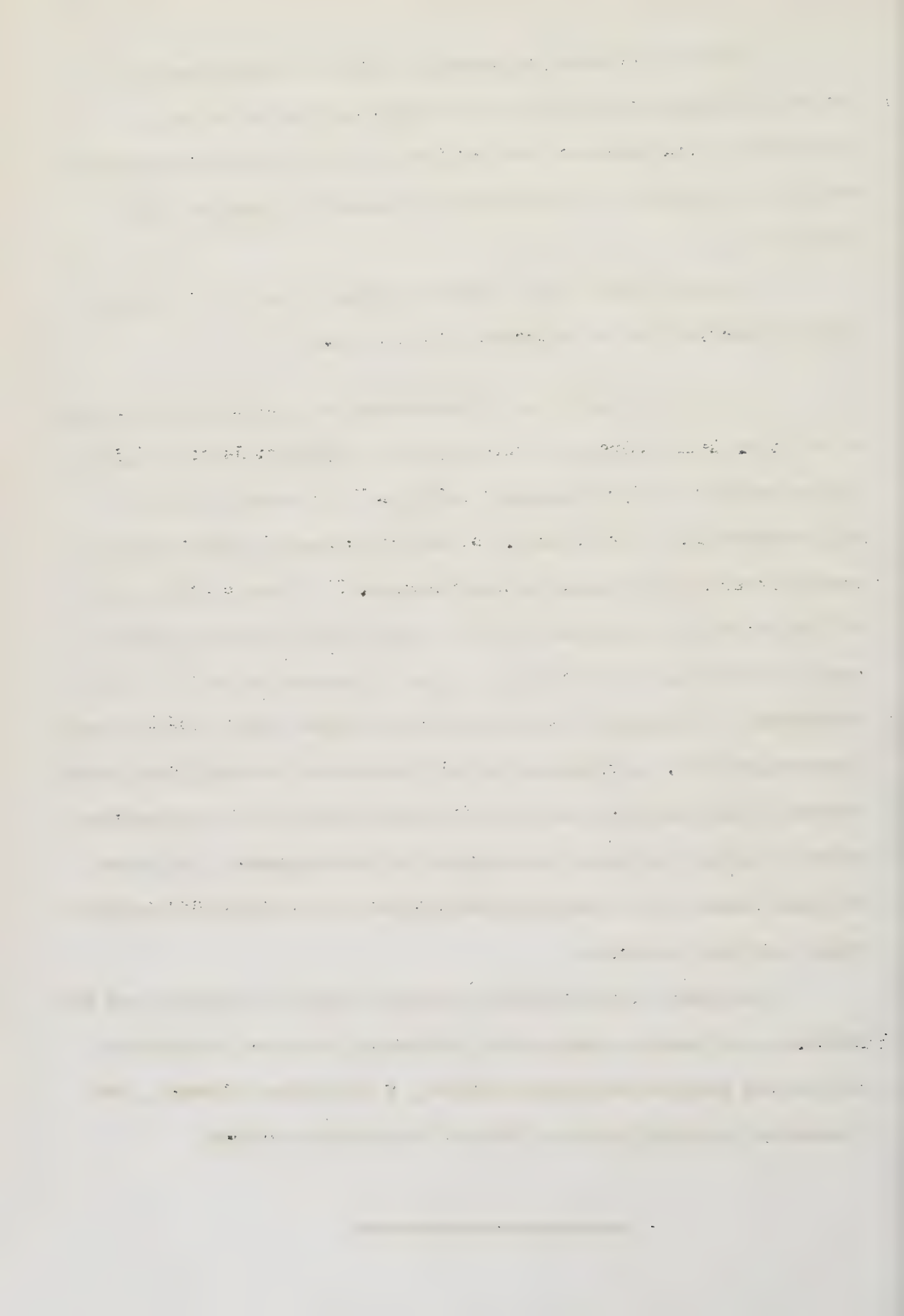


Egalement diverses expressions du poids moléculaire moyen des polycondensats bruts et non fractionnés ont été calculées . L'utilisation imprudente de ces expressions qui dépendent essentiellement de la répartition moléculaire du condensat en question a été critiquée.

Quelques propriétés (points de fusion, solubilité , et propriétés textiles) de ce polyester ont été citées .

2°- Dans le cas de la polyundécanamide , une étude plus courte a été faite . Le monomère a été obtenu par hydrolyse totale et purification soignée d'un polycondensat technique . Un certain nombre de polycondensations a été effectué . Les polycondensats obtenus ont été soumis à une série d'essais de fractionnement . Il est en effet très difficile avec les systèmes solvant - non solvant habituels (phénol-eau) d'obtenir un équilibre entre phases , caractéristique d'un fractionnement . Finalement le système phénol-décaline a été utilisé à une température de 60° . Cependant malgré l'obtention d'un équilibre satisfaisant , les fractions isolées ne diffèrent pas de poids moléculaire . On en a conclu à un échec du processus de fractionnement . Cet échec est sans doute dû à la non proportionnalité de la solubilité des molécules avec leur longueur.

Quelques copolycondensats des deux composés précédents ont été étudiés . La formation certaine de chaînes moléculaires renfermant à la fois des groupements amide et ester , a été mis en évidence , ceci à cause de la solubilité dans l'alcool du condensat obtenu.



B I B L I O G R A P H I E

.....

- I - Collected Pappers of W.H. CAROTHERS - High Polymers. Vol. I
- 2 - V.V. KORCHAK et V.V. GOLOUBEFF. Bull. Acad.Sciences U.R.S.S.
Nov.1946
- 3 - H. RATZER. Makromolekulare Chemie V, I Juin 1950

Habilitationsschrift. Freiburg. Allemagne 1949

Les résultats relatifs aux produits UO_1 , UO_2 , UO_3 et UO_4 ont été cités par cet auteur sous les références suivantes 40 UD, 41 UD, 43 UD, et 42 UD.

- 4 - P.J. FLORY. J. Am. chem. Soc. 58 1877, 1936
- 5 - W.H. CAROTHERS et VAN NATTA. J. Am. chem. Soc. 55 4714. 1933.
- 6 - W.O. BAKER C.S. FULLER et J.H. HEISS. J. Am.chem. Soc.
et documentation citée dans ce rapport. 63. 2142. 1941.
- 7 - G.V. SCHULZ. Z. Phys. Chem. A 182. 127. 1938.
- 8 - W. KUHN Z. Angewandte Chemie 49. 1936. 858.

Helvetica. chem. Acta 26. 1943. 1394.

- 9 - P. DEBYE et BUECHE J. Chem. Physics 16. 1948. 573.
- 10 - CH. SADRON. J. Polym. Sci Bd 3 1948 (812)

IObis- H. STAUDINGER. Organische Kolloidchemie Viewig und Sohn

Braunschweig 1950

- II - W.D. LANSING et KRAEMER J. Am. chem. Soc. 57. 1969. 1935.
- 12 - G. GEE et L.R.G. TRELOAR Trans. Faraday Soc. 38. 147. 1942.
G. GEE Ann. Repts. 39. 7. 1942.
G. GEE Trans. Faraday Soc. 40. 463. 1944.
R.L. SCOTT et M. MAGAT J. Chem. Phys. 13. 172. 1945.
- 13 - J.N. BRONSTED Z. Phys. chem. Bodenstein Festband 1931. 257.

